F 1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXIV (XXVIII)

Fasc. 1—2

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1978

1979 JAN 2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXIV (XXVIII)

Fasc. 1—2

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1978

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. doc. VAL. BLIDARU, prof. dr. doc. N. V. BOȚAN, prof. dr. ing. GH. CAȘLER,
prof. dr. ing. M. GAFIȚANU (președinte), prof. dr. P. MÂLCOMETE,
prof. dr. doc. D. MANGERON, prof. dr. ing. T. SILION,
acad. prof. dr. doc. CR. SIMIONESCU, prof. dr. ing. I. VLAD

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. ing. N. ASANDEI
Prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU
Prof. dr. doc. RADU TUDOSE

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
ECATERINA IRIMIEA (tehnoredactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1–2 1978

Secţia II

CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

SUMAR

Pag.

N. CALU şi I. BERDAN, Studiul cinetic al unor procese chimice din sistemele $TlCl_3$ — liganzi cu grupe amino (franc., rez. rom.) 9

S. FIŞEL şi C. SIMION, Concentrarea, separarea şi purificarea metalelor cu reactivi chelatizanţi prin metoda topirii zonale. Sistemele Cu (II) — Co (II) şi Cu (II) — Ni (II) cu salcilaldoxima (engl., rez. rom.) 15

A. BOLD, M. GĂBURICI şi R. COJOCARU, Comportarea acidului bromstearic ca agent de extracţie (II), (engl., rez. rom.) 21

T. GOLGOŢIU şi I. ROŞCA, Efecte magneto-electrice în soluţiile apoase ale sărurilor anorganice (rom., rez. rusă) 25

R. VASILIU şi N. CIUREANU, Asupra cineticii proceselor pe electrozi cu oxizi (rom., rez. franc.) 31

M. FURNICĂ, Reducerea 2,3-diamino-fenazinei pe electrodul picător de mercur (rom., rez. engl.) 35

GH. CRISTIAN, R. Z. TUDOSE şi L. POPOVICI, Mecanismul uscării materialelor (IV), (franc., rez. rom.) 39

I. IBĂNESCU şi L. POPOVICI, Hidrodinamica filmelor subţiri de lichide nenewtoniene (II), (rom., rez. engl.) 47

I. BALASANIAN şi C. CALISTRU, Folosirea metodei reprezentării funcţiei pentru analiza echilibrului oxidării catalitice a SO_2 (rom., rez. franc.) . . 53

I. ANTONESCU, V. NICU, AL. TOFAN şi ŞT. IVĂŞCANU, Posibilităţi de protecţie anticorozivă a materialelor metalice exploatate în atmosferă (rom., rez. engl.) 57

M. NAUM, GH. SURPĂŢEANU, V. ABABI şi F. VITAN, Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliţi sintetici (I) (rom., rez. engl.) 63

C. LUCA, A. POPA şi F. VITAN, Determinarea parametrilor optimi pentru reacţia de polimerizare fotochimică a 2,3-diametilbutadienei-1,3 în aducţia tioureii (I), (engl., rez. rom.) 69

CR. SIMIONESCU, S. DUMITRIU, V. BULACOVSCHI şi V. POPA, Sinteze de alcooli şi acizi prin descompunerea în plasma rece a amestecurilor de metan—apă (germ., rez. rom.) 75

Pag.

M. PETROVANU și MAI VAN TRI (R.S. Vietnam), Piradiziniu ilide (X), (franc., rez. rom.) 87

C. BUDEANU și V. ȘUNEL, Sinteze de substanțe anticanceroase (XX), (engl., rez. rom.) 95

E. COMANIȚĂ, M. TUTOVEANU, S. VASILIU și M. VÂȚĂ, Reacții de ciclizare a unor lactiltiosemicarbazide (engl., rez. rom.) 101

E. RUCINSCHI, DO NHAT VAN (R.S. Vietnam), I. DRUȚĂ și I. ZUGRĂVESCU, Cercetări asupra benzo(*f*)chinolinium-ilidelor (II), (franc., rez. rom.) 107

A. A. CARACULACU, E. C. BURUIANĂ și F. V. DOBRE, Copolimerizarea grupelor finale nesaturate din P.V.C. cu clorura de vinil (rom., rez. engl.) 113

GH. LUPUȘOR și V. GORDUZA, Aril-aminarea acidului 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic cu acid *o*-tolidin-n-(4-nitro-fenil-2-sulfonic) (rom., rez. engl.) 119

B. ARVENTIEV și T. NICOLAESCU, Reacția dintre *o*-aminotiofenol și izotiocianați de aril. Influența temperaturii (engl., rez. rom.) 123

RECENZII 127

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tome XXIV (XXVIII), Fasc. 1–2 1978

Section II

CHEMISTRY and CHEMICAL ENGINEERING

CONTENTS

Pp.

N. CALU et I. BERDAN, Étude cinétique de quelques processus chimique dans les systèmes $TlCl_3$ — ligands à groupes amino (French, Romanian summary) 9

S. FIŞEL and C. SIMION, Concentration Separation and Purification of Metals with Chelating Reagents by Zone Melting Process. Cu (II) — Co (II) and Cu (II) — Ni (II) with Salicylaldoxime Systems (English, Romanian summary) 15

A. BOLD, M. GĂBURICI and R. COJOCARU, The Behaviour of Bromstearic Acid as Extraction Agent (II) (English, Romanian summary) 21

T. GOLGOŢIU et I. ROŞCA, Effets magnéto-électriques en solutions aqueuses des sels inorganiques (Romanian, Russian summary) 25

R. VASILIU et N. CIUREANU, Sur la cinétique des processus sur des électrodes à oxides (Romanian, French summary) 31

M. FURNICĂ, The Reduction of 2,3-Diamino-Phenazine on the Mercury Dropping Electrod (Romanian, English summary) 35

GH. CRISTIAN, R. Z. TUDOSE et L. POPOVICI, Le mécanisme du séchage des matériaux (IV), (French, Romanian summary) 39

I. IBĂNESCU and L. POPOVICI, Hydrodynamics of nonNewtonian Liquid Thin Films (II) (Romanian, English summary) 47

I. BALASANIAN et C. CALISTRU, L'emploi de la méthode de la représentation de la fonction pour l'analyse de l'équilibre de l'oxydation cathalytique de SO_2 (Romanian, French summary) 53

I. ANTONESCU, V. NICU, AL. TOFAN and ŞT. IVĂŞCANU, Corrosion Protection Possibilities of Metallic Materials Exploited in Atmosphere (Romanian, English summary) 57

N. NAUM, GH. SURPĂŢEANU, V. ABABI and F. VITAN, The Alkylation of Toluene with Methanol on Synthetic Zeolites (I) (Romanian, English summary) 63

C. LUCA, A. POPA and F. VITAN, Determination of the Optimal Parameters for Photochemical Polymerization Reaction of 2,3-Dimethyl-Butadiene-1,3 Adducted in Thioureea (I) (English, Romanian summary) 69

Pp.

CR. SIMIONESCU, S. DUMITRIU, V. BULACOVSCHI und V. I. POPA, Synthese von Alkohols und Säure durch Zersetzung der Methan — Wasser Gemischen in kaltem Plasma (German, Romanian summary) 75

M. PETROVANU et MAI VAN TRI (R. S. Vietnam), Piridazinium-ylures (X) (French, Romanian summary) 87

C. BUDEANU and V. ŞUNEL, Syntheses of Anticancerous Compounds (XX), (English, Romanian summary) 95

E. COMANIŢĂ, M. TUTOVEANU, S. VASILIU and M. VÂŢĂ, Cyclization Reactions of somes Lactylthiosemicarbazides (English, Romanian summary) 101

E. RUCINSCHI, DO NHAT VAN (R. S. Vietnam), I. DRUŢĂ et I. ZUGRĂVESCU, Recherches sur les benzo(*f*)-quinoléinium-ylures (II), (French, Romanian summary) 107

A. A. CARACULACU, E. C. BURUIANĂ and F. V. DOBRE, Copolymerization of Unsaturated End-groups from PVC with Vinyl Chloride (Romanian, English summary) 113

GH. LUPUŞOR and V. GORDUZA, Arylamination of the 1-Amino-4-bromoantrachinon-2-sulphonic Acid with the *o*-Tolidin-N(4-nitrophenil-2-sulphonic) Acid (Romanian, English summary) 119

B. ARVENTIEV and T. NICOLAESCU, The Reaction between *o*-Aminothiophenol and Arylisothiocyanates. Influence of the Temperature (English, Romanian summary 123

BOOK REVIEWS 127

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСГОГО ИНСТИТУТА
Том XXIV (XXVIII), вып. 1–2 1978

Секция II

ХИМИЯ и ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Н. КАЛУ и И. БЕРДАН, Кинематическое изучение некоторых химических процессов в системах $TiCl_3$ — лиганды аминными группами (франц., рез. рум.) 9

С. ФИШЕЛ и К. СИМИОН, Концентрирование, разделение и очищение металлов с хелатным агентом, методом зонной плавки. Системы Cu (II)— Co (II) и Cu (II)— Ni (II) с салицилальдоксимой (англ., рез. рум.) 15

А. БОЛД, М. ГЭБУРИЧ и Р. КОЖОКАРУ, Проявление α-бромстярих кислота как агент экстракции (II) (англ., рез. рум.) 21

Т. ГОЛГОЦИУ и И. РОШКА, Магнито-электрические эффекты в водных растворах неорганических солей (рум., рез. русск.) 25

Р. ВАСИЛИУ и Н. ЧУРЯНУ, Кинетика процессов на электродах с окислами (рум., рез. франц.) 31

М. ФУРНИКЭ, Восстановление 2,3-диамино-феназина на капающем ртутном электроде (рум., рез. англ.) 35

Г. КРИСТЯН, Р. З. ТУДОСЕ и Л. ПОПОВИЧ, Механизм сушки материалов (IV), (франц., рез. рум.) 39

И. ИБЭНЕСКУ и Л. ПОПОВИЧ, Гидродинамика пленочного течения неньютоновских жидкостей (II) (рум., рез. англ.) 47

И. БАЛАСАНЯН и К. КАЛИСТРУ, Применение метода представления функции для анализа равновесия каталитического окисления двуокиси серы (рум., рез. франц.) 53

И. АНТОНЕСКУ, В. НИКУ, А. ТОФАН и ШТ. ИВЭШКАНУ, Способ увеличения коррозионной устойчивости металлов, используемых при атмосфере (рум., рез. англ.) 57

Н. НАУМ, Г. СУРПЭЦЯНУ, В. АБАБИ и Ф. ВИТАН, Алкилирование толуена метанолом синтетических цеолитах (I) (рум., рез. англ.) 63

К. ЛУКА, А. ПОПА и Ф. ВИТАН, Определение оптимальные параметра для фотохимическая реакций 2,3-диметилбутадиена-1,3 в комплексах тиомочевины (I) (англ., рез. рум.) 69

Стр.

К. СИМИОНЕСКУ, С. ДУМИТРИУ, В. БУЛАКОВСКИЙ и В. ПОПА, Синтез алкоголей и кислот путем распада смеси метан—вода в условиях холодной плазмы (нем., рез. рум.) 75

М. ПЕТРОВАНУ и МАЙ ВАН ЧИ (С. Р. Вьетнам), Пиридазиниевые илиды (X), (франц., рез. рум.) 87

К. БУДЯНУ и В. ШУНЕЛ, Синтез противораковых веществ (XX)(англ., рез. рум.) 95

Е. КОМАНИЦЭ, М. ТУТОВЯНУ, С. ВАСИЛИУ и М. ВЫЦЭ, Реакции циклизации некоторых лактилсемикарбазидов (англ., рез. рум.) 101

Е. РУЧИНСКИЙ, ДО НХАТ ВАН (С. Р. Вьетнам), И. ДРУЦЭ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, Исследования в области бензо-[*f*]-хинолеиниевых-илидов (II) (франц., рез. рум.) 107

А. КАРАКУЛАКУ, Е. БУРУЯНЭ и Ф. ДОБРЕ, Сополимеризация конечных ненасыщенных группировок поливинилхлорида с винилхлоридом (рум., рез. англ.) 113

Г. ЛУПУШОР и В. ГОРДУЗА, Арил-аминирование 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфоновой с *о*-толидин-N (4-нитро-фенил-2-сульфоновой) кислотой (рум., рез. англ.) 119

Б. АРВЕНТЬЕВ и Т. НИКОЛАЕСКУ, Реакция *о*-аминотиофенола с арилизотиоцианатами. Влиянии температуры (англ., рез. рум.) . 123

РЕЦЕНЗИИ 127

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 661.868,3

ÉTUDE CINÉTIQUE DE QUELQUES PROCESSUS CHIMIQUES DANS LES SYSTÈMES $TlCl_3$ — LIGANDS À GROUPES AMINO

PAR

N. CALU et I. BERDAN

1. Introduction

La capacité du Tl (III) de former des combinaisons complexes se concrétise par un grand nombre de complexes préparés jusqu'à présent, ayant divers nombres de coordination, parmi lesquels ceux à ligands contenant l'azote comme atome donneur [1] ... [5] occupent une place à part.

2. Résultats et discussions

Dans plusieurs travaux antérieurs [6] ... [8], les auteurs ont étudié par des méthodes spectrophotométriques les processus chimiques qui ont lieu entre le Tl(III) avec les ligands qui contiennent dans leur molécule le groupe amino : la 3,3′-diméthyl-naphtidine (DMN), la 3,3′-diméthoxy-benzidine (DMB) et l'acide *o*-amino-*p*-phenolsulphonique (AFS).

Des résultats obtenus par ces méthodes on peut tirer quelques conclusions à caractère général, à savoir :

a) Dans les systèmes de réaction $TlCl_3$ — ligands à groupes amino (DMN, DMB, AFS), ayant un pH $\approx$ 2,5 ... 3 et pour $[TlCl_3] : 1 \cdot 10^{-3} \ldots 1 \cdot 10^{-5}$ mols/l, se forme des complexes avec transfert de charge ayant le rapport molaire 1 : 1.

b) Les complexes qui en résultent présentent dans le domaine visible un spectre ayant un transfert de charge caractéristique. La position de la bande d'absorption du spectre dans les cas de transfert de charge pour les complexes étudiés, varie de la sorte :

$$\lambda_{max.}\ (TlCl_3 \cdot DMN) > \lambda_{max.}\ (TlCl_3 \cdot DMB) > \lambda_{max.}\ (TlCl_3 \cdot AFS).$$

Les valeurs de coefficient molaire d'absorption, $\varepsilon_{max.}$, suivent le même ordre.

c) Il y a corrélation entre les constantes de stabilité et les bandes du transfert de charge (tableau 1).

Tableau 1

Caractéristiques spectrales et valeurs des constantes de stabilité des complexes du Tl (III)

Formule du complexe	λ_{max} nm	ε_{max}	Constante de stabilité K
$TlCl_3 \cdot DMN$	550	$8 \cdot 10^4$	$1{,}1 \cdot 10^4$
$TlCl_3 \cdot DMB$	442	$5 \cdot 10^4$	$0{,}37 \cdot 10^4$
$TlCl_3 \cdot AFS$	420	$0{,}2 \cdot 10^4$	$4{,}5 \cdot 10^4$

Ainsi, pour les complexes contenant les ligands DMB et DMN, la stabilité croit en même temps que λ_{max}, . C'est-à-dire, l'interaction métal — ligand et respectivement la constante de stabilité, K, du complexe sont d'autant plus grandes que l'énergie impliquée dans le transfert de charge est plus petite.

Le fait que la stabilité du complexe $TlCl_3$. AFS est différente est dû probablement à la formation d'un chélate.

Evidemment, la stabilité des complexes dépend aussi de l'état de hibridization de l'atome d'azote donneur qui assure une certaine basicité au ligand. La basicité des ligands N-donneurs varie de la sorte :

$$N(sp^3) > N(sp^2) > N(sp).$$

Il y a encore à considérer les cas des complexes formés par l'ion Tl(III) avec des ligands réducteurs tels que les ammines de type $R—NH_2$, où, par suite des transformations rédox qui ont lieu pour compléter le transfert de charge, Tl(III) passe en Tl(I). Cela arrive d'autant plus aisément que l'interaction métal— ligand est plus forte, ou bien, que la constante de stabilité du complexe est plus grande.

De tels processus rédox ont été saisis dans les systèmes de réaction entre Tl (III) avec les ligands comme DMN, DMB et AFS, le présent travail ayant pour but l'étude de la cinétique des différents processus dans le système $TlCl_3$ — DMN.

L'étude des transformations qui ont lieu dans le système $TlCl_3$ — — DMN en solution eau — alcool éthylique (9 : 1) a pour base la mesure de la bande d'absorption avec transfert de charge ligand → metal, dans le spectre visible, à $\lambda_{max} = 550$ nm, caractéristique du complexe et aussi la détermination de la conductibilité électrique molaire de la solution (fig. 1, tableau 2).

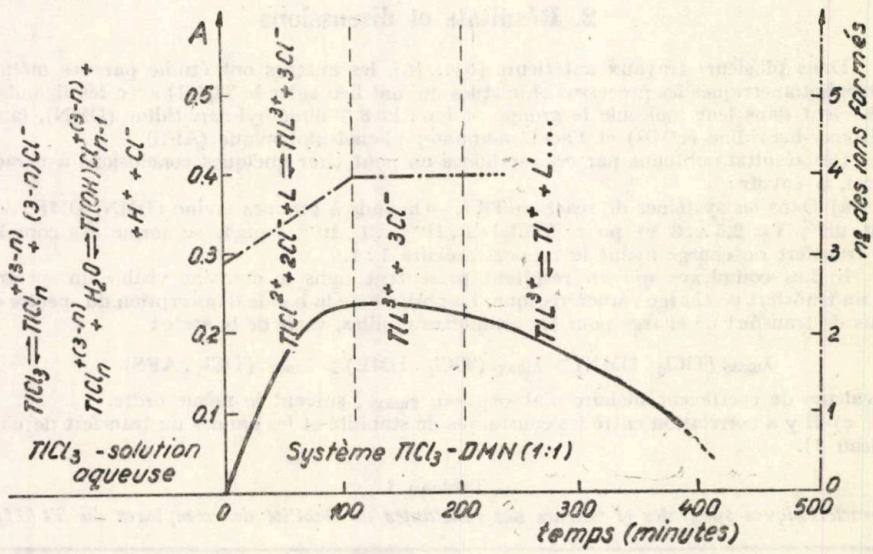


Fig. 1. — Évolution des processus chimiques dans le système $TlCl_3$ — DMN.

Les données numériques prouvent que, dans le système $TlCl_3$ — DMN, en première étape se forme un complexe bien défini, à rapport molaire de 1 : 1, qui se maintient environ 100 min, ce qui est montré par l'invariance approximative du spectre à transfert de charge. Dans le système prédomine l'espèce [Tl (DMN)] Cl_3. Il s'ensuit, en deuxième étape, un processus ré-

Tableau 2

Variation de la conductibilité électrique molaire du complexe $TlCl_3 . DMN$ en solution eau—alcool éthylique (9 : 1), avec le temps

Nombre de déterminations	Temps min.	Λ_M $\Omega^{-1}\,cm^2\,mol^{-1}$	Nombre des ions formés
1	2	232	3
2	8	232	3
3	12	222	3
4	30	232	3
5	45	262	3
6	60	290	—
7	75	290	—
8	90	304	—
9	105	336	—
10	120	350	4
11	135	350	4
12	150	350	4

dox avec la décomposition du complexe et la formation de l'ion Tl (I) et d'une forme oxydée du ligand.

Les deux processus, celui de la formation du complexe $TlCl_3 . DMN$ et celui de la décomposition, ont été caractérisés du point de vue cinétique.

Utilisant la méthode spectrophotométrique de détermination de la concentration de l'espèce complexe du système, on a établi les valeurs des constantes des vitesses et des énergies d'activation des processus mentionnés, à trois températures différentes : 25°C, 35°C et 45°C.

Pour la formation du complexe $[Tl(DMN)]Cl_3$ la constante de vitesse a été déterminée par la méthode intégrale à l'aide de la relation correspondante à une cinétique de deuxième ordre (tableau 3).

Tableau 3

Les données relatives à la cinétique de formation du complexe $[Tl(DMN)]\ Cl_3$)*

Température °C	Temps min.	Absorbance A	C_{TlCl_3} mols/l	K $l\,mol^{-1}\,sec^{-1}$
25	20	0,13	$0,63 . 10^{-5}$	$1,29 . 10^2$
	26	0,15	$0,32 . 10^{-5}$	$1,31 . 10^2$
	40	0,18	$0,24 . 10^{-5}$	$1,27 . 10^2$
	75	0,235	$0,17 . 10^{-5}$	$1,275 . 10^2$
35	20	0,15	$0,24 . 10^{-5}$	$2,52 . 10^2$
	25	0,19	$0,20 . 10^{-5}$	$2,57 . 10^2$
	30	0,20	$0,18 . 10^{-5}$	$2,51 . 10^2$
	35	0,22	$0,158 . 10^{-5}$	$2,52 . 10^2$
	40	0,23	$0,142 . 10^{-5}$	$2,53 . 10^2$
45	5	0,10	$0,28 . 10^{-5}$	$8,26 . 10^2$
	10	0,14	$0,17 . 10^{-5}$	$8,01 . 10^2$
	16	0,16	$0,11 . 10^{-5}$	$8,11 . 10^2$
	20	0,18	$0,09 . 10^{-5}$	$8,31 . 10^2$
	28	0,19	$0,05 . 10^{-5}$	$7,95 . 10^2$

*) $K = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C}$, où $C_0 = [TlCl_3]_0$ et $C = [TlCl_3]_0 - [TlCl_3]_t$ $C_0 = 1 . 10^{-5}$ mols/l

La concentration du complexe à différents moments de la réaction a été établie à l'aide des curbes étalon, aux températures respectives de travail.

L'énergie d'activation a été déterminée par la représentation graphique de l'équation d'A r r h e n i u s (fig. 2). On constate que la réaction de formation du complexe est de deuxième ordre et l'énergie d'activation a la valeur $E_1 = 17{,}8$ kcal/m

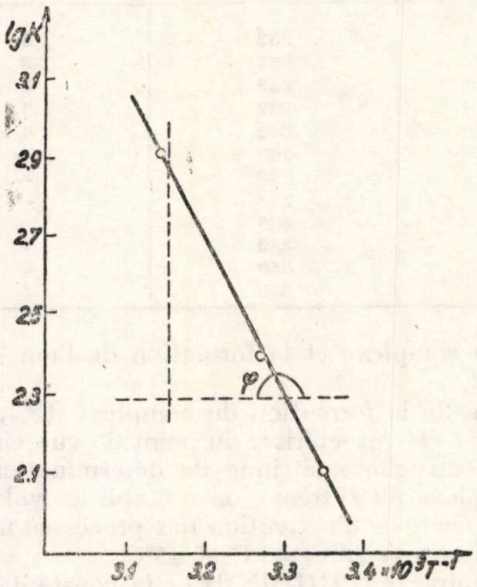


Fig. 2. — Les données relatives à l'énergie d'activation de la réaction de formation du complexe $[Tl(DMN)]Cl_3$.

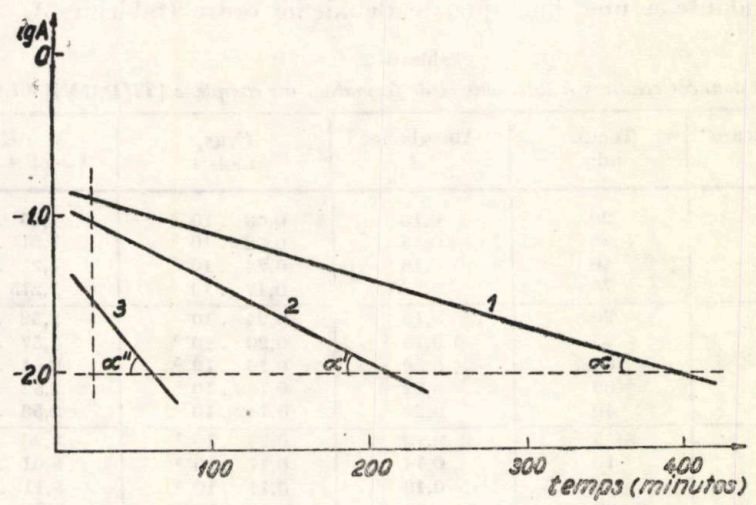


Fig. 3. — Les données relatives à l'ordre de réaction et aux constantes des vitesses du processus de décomposition du complexe $[Tl(DMN)]Cl_3$; on a calculé la constante de vitesse à l'aide de la relation $K = 2{,}303 \text{ tg } \alpha$.

Pour le processus de décomposition du complexe $[Tl(DMN)]Cl_3$ on a poursuivi la variation avec le temps de l'absorbance de la solution. La concentration du complexe de 100% pour $t = 0$ a été considérée lorsque la solution atteint l'absorbance maxima, c'est-à-dire $[TlCl_3]_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ mols/l. Pour les trois températures, 25°C, 35°C et 45°C, t_0 se réalise après 75, 40 et respectivement 28 min.

On présente les données cinétique du processus dans les fig. 3 et 4.

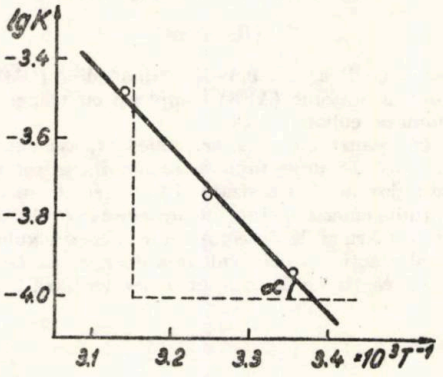


Fig. 4. — Les données relatives à l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du complexe $[Tl(DMN)]Cl_3$.

On constate que la réaction est de premier ordre et se déroule avec une énergie d'activation $E_2 = 9{,}8$ kcal/mol.

3. Conclusions

L'étude cinétique du système $TlCl_3$ — DMN fournit une série de données numériques capables d'éclaircir la formation et la décomposition du complexe $[Tl(DMN)]Cl_3$, où DMN = 3,3' - diméthylnaphtidine, en milieu eau — alcool éthylique 9 : 1. Les étapes de la formation et de la décomposition mises en évidence par les investigations apparaissent nettement différenciées tant par l'ordre différent des réactions que par les valeurs des énergies d'activation. Le fait que la valeur de l'énergie d'activation du deuxième processus est plus petite, démontre la stabilité plus grande du Tl (I).

Reçu le 30 août 1976

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Anorganique
et Analytique

BIBLIOGRAPHIE

1. Кочеткова А. П., Тронов В. Г., ЖНХ, 2, 2043 (1957).
2. Hieber W., Sonnekalb F., Ber. dtsch. chem. Ges., 61 B, 555 (1928).
3. Кульба Ф. Я., Макашев А. Я., ЖНХ, 7, 661 (1962).
4. Walton K. A., J. Inorg. nuclear. Chem., 32, 2875 (1970).

5. Кульба Ф. Я., Миронов В. Е., Рожоновская Л. П., Скуратов К. А., ЖНХ, 9, 883 (1964)
6. Calu N., Berdan I., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XVII, *2*, s.Ic, 149 (1971).
7. Calu N., Berdan I., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XVII, *2*, s.Ic, 159 (1971).
8. Calu N., Berdan I.. An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XIX, *2*, s.Ic, 125 (1973).

STUDIUL CINETIC AL UNOR PROCESE CHIMICE DIN SISTEMELE $TlCl_3$ — LIGANZI CU GRUPE AMINO

(Rezumat)

Ionul Tl(III) formează cu liganzii: 3,3′-dimetilnaftidină (DMN), 3,3′-dimetoxibenzidină (DMB) şi acidul *o*-amino-*p*-fenolsulfonic (AFS) complecşi cu transfer de sarcină, caracterizaţi printr-un raport de combinare coborît, 1 : 1.

Complecşii Tl(III) cu liganzi cu caracter reducător, aşa cum sînt aminele de tip $R\text{-}NH_2$, pot trece în Tl(I), datorită unor procese redox, în sensul desăvîrşirii transferului de sarcină; asemenea procese redox au fost sesizate şi în sistemele susmenţionate. În acest sens, în lucrare se efectuează un studiu cinetic al etapelor surprinse în evoluţia sistemului $TlCl_3$ — DMN.

Cele două etape, de formare şi de descompunere a complexului $[Tl(DMN)]Cl_3$, se deosebesc prin ordinul diferit al reacţiei şi prin valoarea energiei de activare. Valoarea mai mică a energiei de activare pentru reacţia de descompunere evidenţiază tendinţa de stabilizare a sistemului sub forma Tl (I).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 542.48 ; 66.022 ; 669.054.1

CONCENTRATION, SEPARATION AND PURIFICATION OF METALS WITH CHELATING REAGENTS BY ZONE MELTING PROCESS

Cu(II)—Co(II) AND Cu(II)—Ni(II) WITH SALICYLALDOXIME SYSTEMS

BY

SIMON FIŞEL and C. SIMION

1. Introduction

The zone melting techniques [1], [2] is used for the concentration and separation mineral compounds [3], for the purification of organic substances [4]... [6], and the concentration of trace amounts of elements after their extraction with an excess of ligand [7] ... [11].

The paper presents our researches regarding the concentration and separation of Cu(II), Co(II) and Ni(II) by zone melting the chelates of these elements with salicylaldoxime (HA). The systems under study are of the MA_2—HA, MA_2—diphenyle, MA_2—1 nitronaphtalene type.

2. Experimental

The experiments have been done with an apparatus consisting of a heating device with eight zones of electric heating, each 6 mm long, and eight cooling zones, each 45 mm long ; a mechanical system that allow the purification column to move at a rate of 5 ... 60 mm/hr ; eight purification glass columns, 500 mm in lenght and 10 mm in diameter. The filling of the purification columns was done a device that ensures the sample homogeneity (uniform filling). After solidifying and cooling the mixture, the tube was filled with nitrogen. Salicylaldoxime and the Cu(II), Co(II), Ni(II) chelates have been prepared and purified using the data from the literature [12]. After a number (n) of zone passes at the rate of V mm/hr. the column has been divided into zones 10 mm long. Each zone has been calcined, the residuum has been dissolved in hydrochloric and nitric acid and then the concentration of the metallic ions was has been spectrophotometrically determined ; Co(II) with nitroso-R salt, Cu(II) with sodium diethyldithiocarbamate and Ni(II) with dimethylglyoxime [13]. The amount of sample introduced in the column was of 20 g ; the initial concentration of the metallic ions is given in $\mu g/g$ sample.

3. Results and Discussion

For the quantitative study of the process the phase diagrams of the CuA_2 — HA, CoA_2 — HA, NiA_2 — HA binary systems have been plotted (Fig. 1). The distribution coefficients (K) have been determined using the normal freezing equation [1] :

$$\frac{C}{C_0} = K\left(1 - \frac{x}{L}\right)^{K-1},$$

where C is the concentration of impurities in the solid phase when the volume x crystallized, C_0 — the initial concentration of impurities. Lg C has been graphically represented function of lg $(1 - x/L)$ (Fig. 2) ; K has been determined from the slope of the curve.

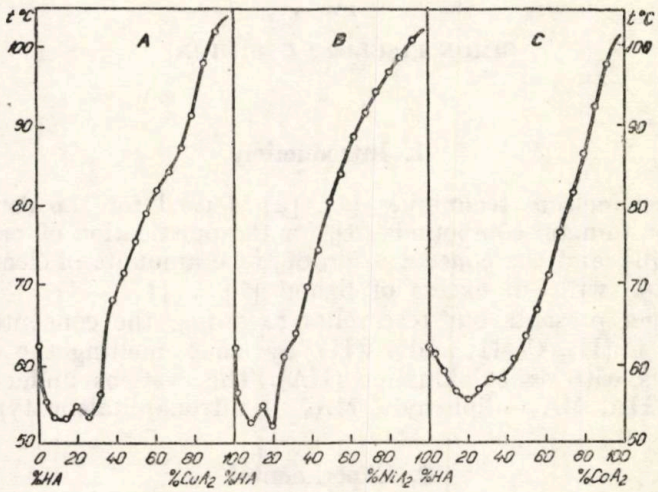


Fig. 1. — Diagrams of phase temperature —composition for the systems: (A) HA—CuA_2, (B) HA—NiA_2, (C) HA—CoA_2.

From the determination done there has been established that the optimal rate of molten zone travel to is 10 mm/hr. The values of the distribution coefficients show that a large number of zone passes are necessary for the concentration and separation of chelates ; the concentration is done in the direction of the travel molten zone. The results of the analysis of the metallic chelates distribution after the zone melting process are given in Figs. 3, 4. The distribution curves show a good concentration and separation of the chelates CoA_2 from CuA_2 and NiA_2 from CuA_2.

In order to increase the efficiency of the concentration and separation process, there has been studied the distribution of metallic chelatse in solid solvents diphenyle and 1 nitronaphtalene. The solvents have been purified by zone melting.

The determined distribution coefficients (Figs. 5, 6) show that a better concentration and separation can be done in less time.

The distribution curves of the metallic chelates by the zone melting procedure shown in Figs. 7 ... 9 prove a much better concentration and separation of the chelates CoA_2 from CuA_2 and NiA_2 from CuA_2 after a small number of zone passes.

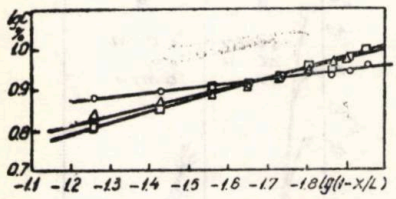


Fig. 2. — Distribution coefficients of the metallic chelates: o CuA_2–HA system, C_0=15.5, V=10, n=1, x=30, K=0.85; Δ NiA_2—HA system, C_0=14, V=10, n=1, x=30, K=0.75; □ CoA_2—HA system, C_0=10.7, V=10, n=1, x=30, K=0.70.

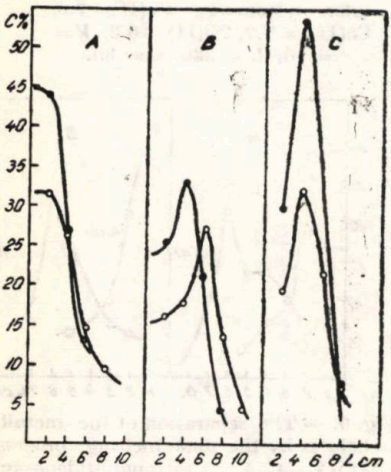


Fig. 3. — The concentration of the metallic chelates by zone melting process: (A) CuA_2—HA system: o C_0 = 15.5, V = 10, n = 36; • C_0 = 7.6, V=10, L = 330, n = 32; (B) CoA_2—HA system: o C_0 = 10.7, V= 10, L=330, n = 36; • C_0 = 7.7, V = 10, L=330, n = 32; (C) NiA_2 — HA system: o C_0 = 14, V = 10, n = 36, L = 330; • C_0 = 6.5, V = 10, L = 330, n = 32.

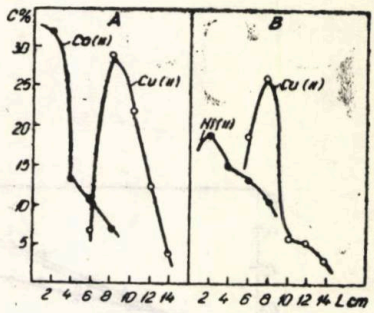


Fig. 4. — The separation of the metallic chelates by zone melting process: (A) CuA_2–CoA_2–HA, C_0–Cu(II)=7.6, Co(II) =7.7, V = 10, L = 330, n = 45; (B) CuA_2–NiA_2–HA, C_0–Cu(II)=7.6, Ni(II)= 6,3, V = 10, L = 330, n = 45.

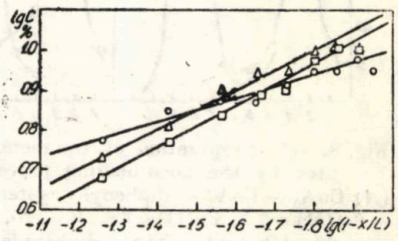


Fig. 5.—The distribution coefficients of the metallic chelates: o CuA_2—diphenyle system: C_0 = 7.6, V = 10, n = 1, x = 30, L = 330, K = 0,70; Δ NiA_2–diphenyle system: C_0 = 6.3, V = 10, n = 1, x = 30, L=330, K=0.50; □ CoA_2–diphenyle system: C_0 = 7.7, V = 10, n = 1, x = 30, L = 330, K = 0,46.

4. Conclusions

The results of the investigation point out the possibility of concentration and separation the trace amounts of elements after their extraction with a chelating agent in excess. Using diphenyle and 1 nitronaphtalene as solid solvent the process of concentration and separation is improved and number of zone passes is considerably reduced.

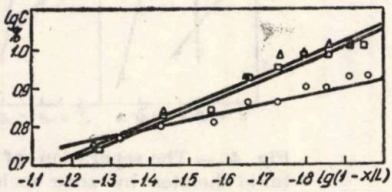


Fig. 6. — The distribution coefficients of the metallic chelates : o CuA_2—1 nitronaphtalene system : C_0 = = 7.6, V = 10, n = 1, x = 30, L = 330, K = 0.80 ; Δ NiA_2—1 nitronaphtalene system : C_0 = 6.3, V = 10, n = 1, x = 30, L = 330, K = 0.59 ; □ CoA_2— 1 nitronaphtalene system : C_0 = 7.7, V = 10, n = 1, x = 30, L = 330, K = 0.60.

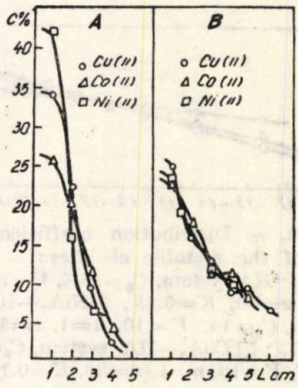


Fig. 7. — The concentration of the metallic chelates : (A) MA_2 — diphenyle system : C_0—Cu(II) = 7.6, Co(II) = 7.7, Ni(II) = 6.3, V = 10, L = 330, n = 20; (B) MA_2—1 nitronaphtalene system : C_0—Cu(II) = 7.6, Co(II) = 7.7, Ni(II) = 6.3, V = = 10, L = 330, n = 30.

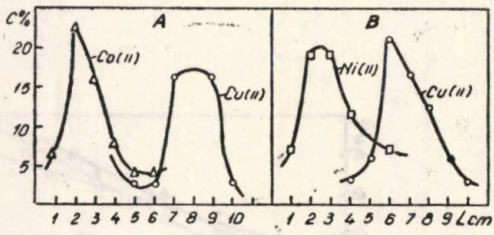


Fig. 8. — The separation of the metallic chelates by the zone melting process : (A) CuA_2 — CoA_2 — diphenyle system : C_0 — —Co (II) = 7.7, Cu(II) = 7.6, V = 10, L = 330, n = 20 ; (B) CuA_2—NiA_2—diphenyle system : C_0 — Cu(II) = 7.6, Ni(II) = 6.3, V = 10, L = = 330, n = 20.

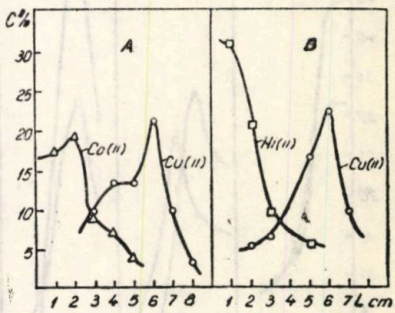


Fig. 9. — The separation of the metallic chelates by the zone melting process : (A) CuA_2—CoA_2—1 nitronaphtalene system: C_0—Cu(II) = 7.6, Co(II) = 7.7, V = = 10, L = 330, n = 30 ; (B) CuA_2—NiA_2 nitronaphtalene system: C_0—Cu(II) = 7.7, Ni(II) = 6.3, V = 10, L = 330, n = 30.

Received, October 16, 1976

Polytechnic Institute, Jassy, Department of Inorganic and Analytical Chemistry

REFERENCES

1. Pfann W. G., *Zone Melting*. John Wiley, New York, 1958.
2. Schildknecht H., *Zone Melting*. Verlag Chemie, Weinhein, 1966.
3. Süe P., Pauly J., Novaille A., Bull. Soc. Chim. France, **2**, 593 (1958).
4. Kieffer R., Bull. Soc. Chim. France, **3**, 633 (1965).
5. Chaudron T., Rumpf P., Chim. Anal., **47**, 583 (1965).
6. Maire J. C., Moritz J., Bull. Soc. Chim. France, **1**, 210 (1963).
7. Kaneko H., Kobayashi H., Kanagawa H., Ueno K., Talanta, **14**, 1411 (1967).
8. Kaneko H., Kobayashi H., Ueno K., Kanagawa H., Talanta, **14**, 1403 (1967).
9. Ueno K., Kaneko H., Watanabe J., Microchem. J., **10**, 244 (1966).
10. Mashima M., Maruyama K., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 2693 (1971).
11. Kaneko H., Ueno K., Talanta, **13**, 152 (1966).
12. Welcher F. J., *Organic Analytical Reagents*. Vol. III, Van Nostrand Co., New York, 1949, 259.
13. Furman N. H., *Standard Methods of Chemical Analysis*. Vol. 1, Van Nostrand Co., New York, 1962, 388, 407, 704.

CONCENTRAREA, SEPARAREA ȘI PURIFICAREA METALELOR CU REACTIVI CHELATIZANȚI PRIN METODA TOPIRII ZONALE

Sistemele Cu(II)—Co(II) și Cu(II)—Ni(II) cu salicilaldoxima

(Rezumat)

S-a aplicat tehnica topirii zonale la concentrarea, separarea și purificarea chelaților de Cu(II), Co(II) și Ni(II) cu salicilaldoxima (HA). S-au studiat sistemele CuA_2—HA, CoA_2-HA, NiA_2—HA, CuA_2—difenil, CoA_2—difenil, NiA_2—difenil, CuA_2—1 nitronaftalena, CoA_2—1 nitronaftalena, NiA_2—1 nitronaftalena. Cuprul poate fi separat de cobalt și de nichel după 45 de treceri zonale dacă viteza este de 10 mm/h.

Se obține o separare mult mai bună după 20 și respectiv 30 de treceri zonale folosind sistemele MA_2—difenil și MA_2—1 nitronaftalena.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 542.61 ; 665.12

THE BEHAVIOUR OF α-BROMSTEARIC ACID AS EXTRACTION AGENT

II. THE EXTRACTION MECHANISM OF Zn(II) AND Cd(II)

BY

ANIȘOARA BOLD, MARIA GĂBURICI and RODICA COJOCARU

1. Introduction

The extraction of several metals with fatty acids and some of their α-halogenderivatives was the subject of many investigation [1] ... [5]. The experimental results obtained allowed to establish the nature of species formed in the two phases, the extraction mechanism and the possibility of their separation.

The present paper deals with the results of the study on Zn(II) and Cu (II) extraction with α-bromstearic acid.

2. Experimental

The α-bromstearic acid employed was obtained by bromination of stearic acid in the presence of $POCl_3$ according to the method found in the literature [6]. The obtained product was then purified by its recrystallization from petroleum ether.

Its purity was determined by melting point, elementary analysis and IR spectrum.

The standard solution of α-bromstearic acid was prepared by its dissolution in benzene (analytical grade). The organic phase necessary in extraction was obtained by adequate dilution of standard solution with benzene.

The solutions of Zn(II) and Cd(II), the aqueous phase, were prepared by adequate dilution of the standard solution of $Zn(NO_3)_2$ and $Cd(NO_3)_2$. The ionic strength was maintained constant to 0.1 with 1 F solution of $NaNO_3$.

The experiments were carried out in graduated cylinders with ground stopper using the same technique as previously reported [1].

3. Results and Discussions

The experimental data as regards the variation of logarithm of distribution ratio (D) vs. pH for different concentrations of α-bromstearic acid in the organic phase, plotted in Figs. 1, 2, allow to establish the num-

ber n of fatty acid molecules involved in ion exchange and the nature of species formed in the aqueous phase [2], that is possible using the relation

$$\left(\frac{\partial \lg D}{\partial \mathrm{pH}}\right)_{[H_2R_2]} = n.$$

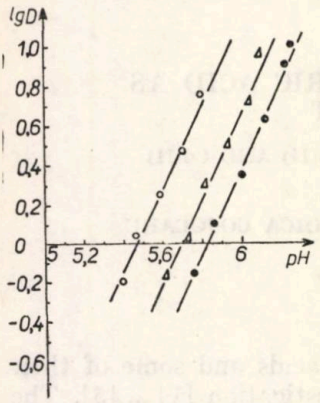


Fig. 1. — Variation of the logarithm of distribution ratio (D) vs. pH for different acid concentrations in the organic phase in the case of Zn(II) extraction with α-bromstearic acid: ○ — 1×10^{-1} M, Δ — 2×10^{-2} M, ● — 1×10^{-2} M.

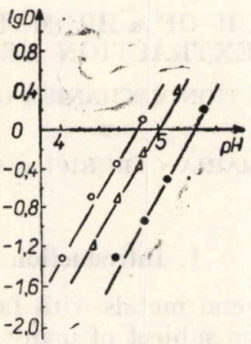


Fig. 2. — Variation of the lg D vs. pH for different acid concentrations in the organic phase in the case of Cd(II) extraction with α-bromstearic acid: ○ — 1×10^{-1} M, Δ — 2×10^{-2} M, ● — 1×10^{-2} M.

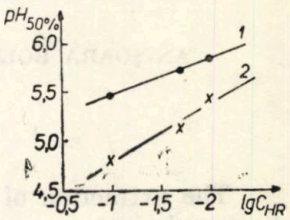


Fig. 3. — Relationship between $pH_{50\%}$ and lg C_{HR} (a — Zn and b — Cd); a — $x/2n=0.373$; $x=1.805$; b — $x/2n=0.60$, $x=2.184$.

According to the Fig. 1, for Zn(II) and Fig. 2 for Cd(II), the slope value (n) is equal to 2.2 ($\approx$2) and 1.85 ($\approx$2) respectively. As can be seen from the above results, in the limit of experimental errors, the values of n are the same as the oxidation state of the two elements; therefore, the species occured in aqueous phase involved in exchange reaction (elimination of protons) are Zn^{2+} and Cd^{2+}. The graphs $pH_{50\%}$ (pH-value at which the extraction of ions is 50% and lg $D=0$) vs. logarithm of overall concentration of fatty acid (C_{HR}) are straight lines having the slope equal to $-x/2n$, namely right hand side of the equation:

$$\left(\frac{\partial \mathrm{pH}_{50\%}}{\partial \lg (C_{HR})_0}\right)_{[M^{n+}]aq\,;\,x} = -x/2n.$$

This equation allows the estimation of x which represents the total number of the fatty acid molecules that participates to the formation of extracting species (either ion exchange or eventually the formation of some acid species).

Using the data from Fig. 1 and 2, the graphs $pH_{50\%}$ vs. lg C_{HR} were plotted (Fig. 3). In the limit of the experimental errors, we obtained $x = 1.80$ ($\approx$2) and $x = 1.84$ ($\approx$2) for Zn(II) and Cd(II) respectively.

Therefore, these metals are extracted as ZnR_2 and CdR_2 in the presence of α-bromstearic acid.

The graphs representing the variation of lg$D$ vs. pH, for different concentrations of metal in the aqueous phase allow to find out the polymerization degree of the above mentioned species. These graphs are plotted in Fig. 4. As it comes out from these graphs, there is not a significant dependence of lg D on metal concentration in aqueous phase ranging from 1×10^{-3} M to 4×10^{-3} M for both metals. Therefore, we can say that the extracting species of both metals are monomeric.

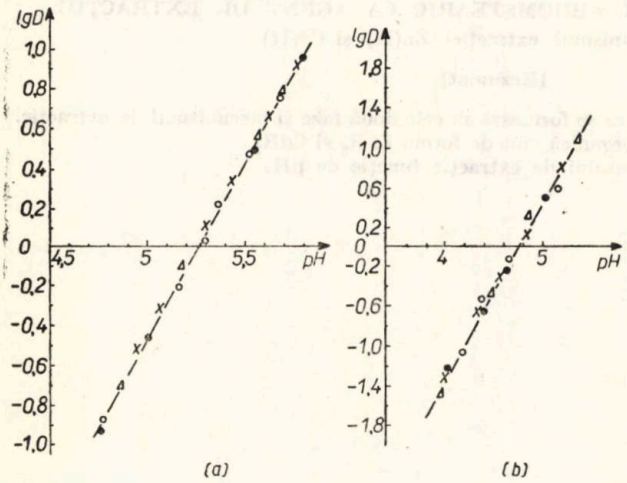


Fig. 4. — Variation of lg D vs. pH for different concentration of metal (a—Zn and b—Cd): o—$4 \cdot 10^{-3}$M, ×—2.10^{-3} M, Δ — $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ M, • —$1 \cdot 10^{-3}$ M.

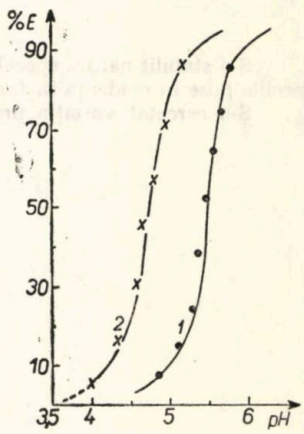


Fig. 5.—Percentage extraction of Zn(II) (curve *1*) and Cd(II) (curve *2*) with α—bromstearic acid: Zn Cd = $2 \cdot 10^{-2}$ M; α-bromstearic acid = $1 \cdot 10^{-1}$ M

On the bases of the experimental results we assume that the extraction mechanism of Zn(II) and Cd(II) with α-bromstearic acid can be written as follows :

$$(Zn^{2+})_{aq} + 2(HR)_o \rightleftarrows (ZnR_2)_o + 2H^+,$$
$$(Cd^{2+})_{aq} + 2(HR)_o \rightleftarrows (CdR_2)_2 + 2H^+.$$

The experimental results as regards the percentage extraction are presented in Fig. 5.

As it comes out from this figure, in the presence of α-bromstearic acid, the percentage extraction is the same for both metals, i.e. 86%, but in different ranges of pH, namely, 4...5.25 and 4.85...5.85 for Cd(II) and Zn(II) respectively.

Received, December 24, 1976

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Inorganic and
Analytical Chemistry

REFERENCES

1. Bold A. Fişel S., Rev. Roumaine Chimie, **16**, *11*, 1775 (1971).
2. Fişel S., Bold A., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **15**, *2*, s.Ic, 137 (1969).
3. Bold A., Fişel S., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **17**, *1*, s.Ic, 19 (1971).
4. Fişel S., Bold A., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **17**, *2*, s.Ic, 173 (1971).
5. Bold A., Băluşescu L. (in print).
6. Sadomsky H., Berichte der Deutshen Chemischen Geselschaft, **24**, 2390 (1956).

COMPORTAREA ACIDULUI α-BROMSTEARIC CA AGENT DE EXTRACȚIE
II. Mecanismul extracției Zn(II) și Cd(II)

(Rezumat)

S-a stabilit natura speciilor ce se formează în cele două faze și mecanismul de extracție. Speciile puse în evidență în fază organică sînt de forma ZnR_2 și CdR_2.

S-a cercetat variația procentului de extracție funcție de pH.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 598.532 ; 54—145.1 ; 541.48

EFECTE MAGNETO-ELECTRICE ÎN SOLUȚIILE APOASE ALE SĂRURILOR ANORGANICE

DE

TIBERIU GOLGOȚIU și I. ROȘCA

1. Introducere

Analog efectului H a l l [1] la metale s-a observat apariția unei diferențe de potențial perpendiculară pe direcția curentului electric I care circulă prin soluțiile apoase ale sărurilor anorganice, asupra cărora acționează un cîmp magnetic exterior H (fig. 1). Diferența de potențial $V_A - V_B$ care apare în soluție (fig. 2) este proporțională cu produsul HI dintre intensitatea cîmpului magnetic și intensitatea curentului electric și invers proporțională cu dimensiunile stratului de soluție.

2. Partea experimentală și interpretarea rezultatelor

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute prin acțiunea simultană a curentului electric și cîmpului magnetic (fig. 1) asupra soluțiilor apoase de : $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $Cu(CH_3COO)_2$, $CuCl_2$, $SnCl_2$, $Sn(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Zn(CH_3COO)_2$, de concentrații : 0,01 ; 0,1 ; 1 m. Plăcile *1*, *2*, *3* și *4* folosite ca electrozi au fost confecționate din același metal cu al cationilor din soluție.

În graficele construite s-a notat în ordonată t.e.m. măsurată la electrozii *3*, *4* iar în abscisă produsul $i_M I$ care este proporțional cu produsul HI și de care depinde diferența de potențial ce apare (i_M este intensitatea curentului electric care circulă prin bobina electromagnetului iar H intensitatea cîmpului magnetic). Cîmpul magnetic aplicat a avut valoarea maximă de 6 000 Oe. Ca sursă de curent electric constant s-a folosit un acumulator de 2,4 V iar pentru cîmpul magnetic s-a utilizat un electromagnet W e i s s.

În 1962 [2] a fost sesizat același fenomen în soluție de $CuSO_4$ 0,2 m fără a se explica multitudinea interacțiunilor din soluție sub influența simultană a curentului electric și cîmpului magnetic, care dau naștere la o diferență de potențial constantă de la o anumită valoare a cîmpului magnetic aplicat.

Dacă curentul electric în soluțiile apoase de săruri anorganice este determinat de mișcarea sarcinilor electrice ale ionilor M^+ și A^- atunci în cîmpul magnetic H acționează asupra lor forțele L o r e n t z care îi deviază

perpendicular pe direcția curentului electric. Din această cauză ionii încep să se orienteze la marginea stratului de soluție (în funcție de ioni) pînă în momentul cînd cîmpul electric creat de ei va echilibra acțiunea forței magnetice.

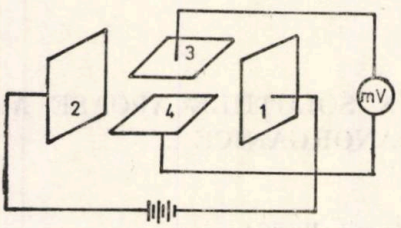


Fig. 1. — Schema instalației.

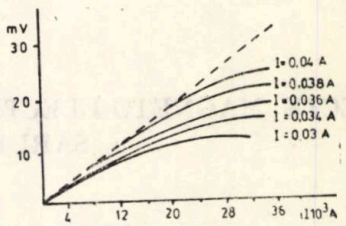


Fig. 2.—T.e.m. la diferite intensități ale curentului electric prin soluția de $CuSO_4$ 1 m.

Sub acțiunea cîmpului magnetic exterior au loc în soluțiile apoase și alte fenomene care contribuie la mărirea sau micșorarea diferenței de potențial care apare.

În cele ce urmează se va evidenția influența celor mai importante fenomene care au loc în soluție la variația diferenței de potențial la electrozii *3*, *4*.

Un prim aspect al acestor fenomene se datorește faptului că acțiunea cîmpului magnetic aplicat se extinde atît asupra ionilor sărurilor anorganice cît și asupra moleculelor apei ca solvent iar ca efect al acestei acțiuni, solvatarea ionilor va fi redusă caracterizîndu-se printr-o sensibilă creștere a intensității curentului electric.

De asemenea o importanță deosebită o are intensitatea curentului electric din soluție în direcția plăcilor *1*, *2* care cu cît este mai mare (fig. 3) cu atît și diferența de potențial care apare la electrozii *3*, *4* este mai importantă. Această observație s-ar putea explica prin faptul că ionii își măresc mobilitatea ca urmare a interacțiunilor ce intervin sub influența cîmpurilor electric și magnetic, aplicate.

Din fig. 3 se observă că diferența de potențial tinde să rămînă constantă de la o anumită valoare a intensității cîmpului magnetic aplicat; rezultă că de la această valoare orientarea ionilor spre electrozii *3*, *4*, precum și celelalte efecte, datorite influenței cîmpului magnetic aplicat, ating valoarea maximă.

O influență care se manifestă la apariția diferenței de potențial la electrozii *3*, *4* poate fi pusă în legătură și cu efectele electroforetice și de relaxare.

Mobilitatea ionilor se micșorează din cauza efectului de relaxare [3] și a efectului electroforetic care se datorește deplasării ionilor într-un mediu ce se mișcă în sens opus cu o anumită viteză.

Efectele electroforetic și de relaxare sînt cu atît mai mari cu cît ionii sînt mai apropiați între ei, adică cu cît concentrația este mai mare. Aceste efecte sînt în funcție de mărimea și încărcarea electrică a ionilor. În cazul studiat această afirmație este ilustrată în fig. 3 și 4, din analiza cărora se observă că în aceleași condiții soluția de $Cu(NO_3)_2$ 0,1 m creează

sub influența cîmpurilor electric și magnetic o diferență de potențial mai mare decît soluția de $CuSO_4$ 0,1 m, ionii NO_3^- avînd dimensiuni mai mici decît ionii SO_4^{2-}.

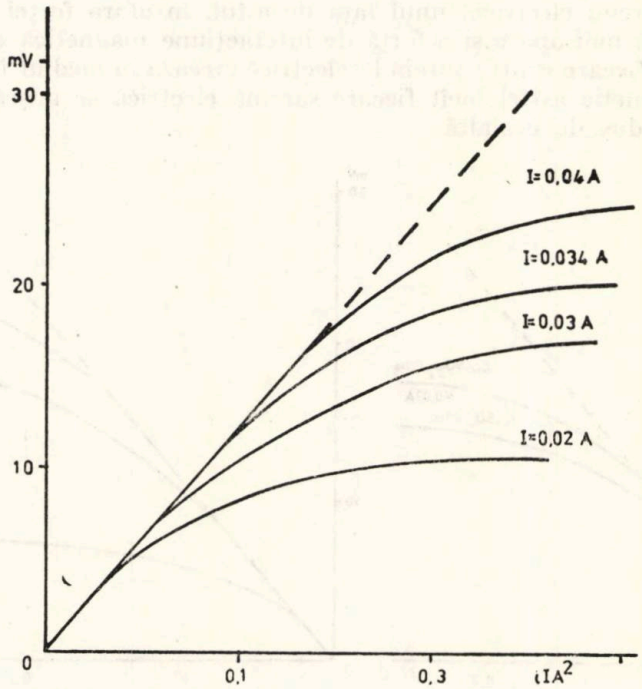


Fig. 3.—T.e.m. la diferite intensități ale curentului electric prin soluția de $CuSO_4$ 0,1 m.

De asemenea cu cît concentrația în $ZnSO_4$ este mai mică diferența de potențial crește ca urmare a interacțiunii mai slabe între ionii din soluție și a acțiunii mai puternice a cîmpurilor electric și magnetic, aplicate. Cu alte cuvinte la concentrații mai mari influența cîmpului magnetic aplicat asupra ionilor este determinată de interacțiunea mai pronunțată a ionilor din soluție. La soluțiile concentrate se ajunge mai repede la o valoare constantă a diferenței de potențial la electrozii *3*, *4*, întrucît distanța între ioni fiind mai mică interacțiunea lor împiedică într-o mai mare măsură orientarea sub acțiunea cîmpului electromagnetic aplicat. Din cauza variației concentrației, se exercită și o influență, la concentrații mari influența cîmpului magnetic fiind mai mică din motivele arătate mai sus. Desigur că și difuzia ionilor este influențată de cîmpul magnetic aplicat. De asemenea diferența de potențial ce apare la electrozii *3*, *4* va fi influențată de hidratarea ionilor, dipolii apei fiind orientați sub influența cîmpului magnetic. Trebuie să se ia în considerare înseși moleculele apei ca mediu în care se deplasează ionii sub acțiunea combinată a cîmpurilor magnetic și electric. Apa suferă o orientare care diferă de cea inițială, nesupusă acestor acțiuni, în acest mod moleculele apei ajutînd la mărirea diferenței de po-

tenţial care apare la electrozii *3*, *4* printr-o mai pronunţată migrare a ionilor în soluţie.

La interpretarea acestor efecte magneto-chimice în soluţiile apoase ale sărurilor anorganice trebuie să se aibă în vedere că la mişcarea a doi ioni (două sarcini electrice) unul faţă de altul, în afara forţei de interacţiune electrică mai apare şi o forţă de interacţiune magnetică determinată de faptul că fiecare dintre sarcinile electrice creează în mediul înconjurător un cîmp magnetic astfel încît fiecare sarcină electrică se mişcă în cîmpul magnetic produs de cealaltă.

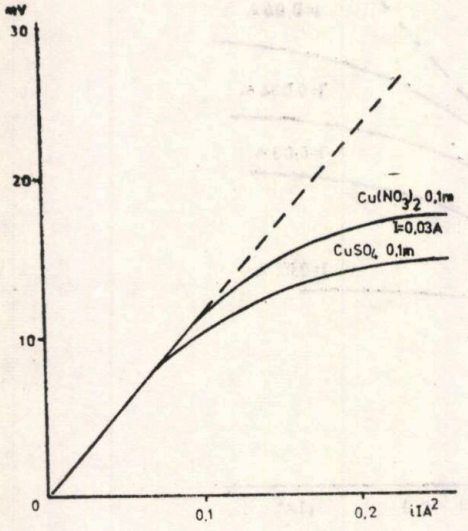


Fig. 4. — T.e.m. pentru o intensitate a curentului electric de 0,03 A prin soluţii de $Cu(NO_3)_2$ 0,1 m şi $CuSO_4$ 0,1 m.

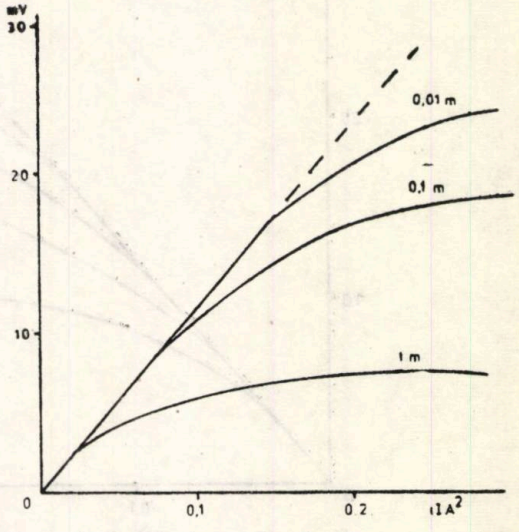


Fig. 5. — T.e.m. pentru diferite concentraţii de soluţii de $ZnSO_4$.

Cîmpul magnetic creat de fiecare ion în mişcare este influenţat la rîndul său de cîmpul magnetic aplicat, concretizat prin orientarea sau frînarea ionilor în direcţia electrozilor *3*, *4*. Asupra tuturor interacţiunilor de mai sus, care contribuie la variaţia diferenţei de potenţial dintre electrozii *3*, *4*, mai exercită, desigur, o influenţă şi alţi factori ca : vîscozitatea, constanta dielectrică a soluţiei etc.

A fost încercată o evaluare analitică a tuturor acestor acţiuni, concretizate prin apariţia diferenţei de potenţial, însă relaţia dedusă se verifică numai pentru soluţii diluate pe un domeniu restrîns al valorilor cîmpului magnetic aplicat.

3. Concluzii

Se sesizează apariţia unei diferenţe de potenţial în soluţiile de electroliţi la care se aplică un cîmp magnetic şi electric care depinde de dimensiunile stratului de soluţie dintre plăcile la care apare diferenţa de po-

tenţial, de concentraţia soluţiei, de natura ionilor, de intensităţile cîmpurilor magnetic şi electric, de polaritatea solventului precum şi de alţi factori.

Primită la 1 decembrie 1976

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie analitică şi anorganică

BIBLIOGRAFIE

1. Friş E. S., Timoreva V. A., *Curs de fizică generală*, (trad. din l. rusă). Vol. II, ed. II-a, Ed. Tehn., Buc., 1956, cap. XVIII.
2. Евсеев М. А., ЖФХ, **36**, 7, 1610 (1962).
3. Erdey-Gruz T., Schay G., *Chimie fizică teoretică*, (trad. din l. maghiară). Vol. II, Ed. Tehn., Buc., 1958, cap. X.

МАГНИТО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

(Резюме)

По аналогии с эффектом Холла в металлах, нами были поставлены опыты по отклонению носителей тока в магнитном поле, в водных растворах неорганических солей.

Анализ экспериментальных данных указывает на зависимость этого эффекта от концентрации солей, силы электрического тока из раствора, расстояния между электродами, напряжения магнитного поля и.т.д.

Механизм магнито-электрического эффекта в растворах электролитов более сложен чем в металлах.

Магнито-электрический эффект изучался в условиях появления э.д.с. в водных растворах некоторых неорганических солей.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 531.3 ; 621.3.032.28

ASUPRA CINETICII PROCESELOR PE ELECTROZII CU OXIZI

DE

RADU VASILIU și NICOLETA CIUREANU

1. Introducere

Electrozii cu strat superficial de oxizi se utilizează din ce în ce mai mult în procesele de electroliză datorită capacității de depolarizare anodică și catodică [1] și a faptului că își mențin dimensiunile practic neschimbate, uzura lor constînd în epuizarea stratului superficial de oxizi care este în general destul de subțire dar totodată destul de rezistent.

În cele ce urmează se studiază comportarea la electroliză a unor electrozi de titan, acoperiți cu diferiți oxizi metalici. Electrodul de titan pur poate funcționa catodic deoarece descărcarea hidrogenului pe suprafața metalului reduce oxizii și permite reacțiile catodice fără polarizări importante. Ca anod, titanul se pasivează puternic încît practic nu poate fi utilizat ca electrod.

Titanul acoperit cu oxizi poate funcționa catodic și nu se mai pasivează anodic, descărcarea oxigenului sau a clorului putîndu-se realiza la densități de curent foarte mari cu supratensiuni neglijabile.

2. Rezultate experimentale

S-au folosit pentru experimentare șase electrozi, unul de titan curat și cinci acoperiți cu oxizi și anume, cu oxid de titan, oxid de fier, oxid de cobalt, amestec de oxizi de fier și cobalt și unul cu oxid de paladiu.

Electrozii acoperiți cu oxizi, printr-o tehnică specială, conțin de fapt în pătura de acoperire un amestec de oxid de titan și oxidul adăugat care dopează oxidul de titan din pătura de bază.

S-a măsurat rezistența electrică a stratului de oxid în comparație cu cea a metalului curat. În paralel s-a studiat comportarea la electroliză cu funcția de catod și anod în diferite procese electrolitice, prin ridicarea curbelor densitate de curent — potențial.

Rezistența stratului superficial s-a măsurat folosind sistemul indicat în fig. 1. Electrozii, din sîrmă de titan, avînd diametrul de 3 mm, au fost aduși la aceleași dimensiuni prin prelucrare mecanică, apoi au fost supuși tratamentului de oxidare.

Măsurarea rezistenței s-a efectuat cu o punte Thomson, unul din capetele electrodului fiind fixat la o bornă de cupru cu rezistență neglijabilă iar capătul oxidat introdus în mercur, în toate cazurile la aceeași înălțime, *a* (fig. 1). Rezultatele obținute sînt indicate în tabelul 1.

Comportarea electrozilor cu oxizi la polarizare anodică, în soluţie de NaCl cu concentraţia 1 g/l, este redată în curbele din fig. 2. Datele au fost ridicate potenţiostatic.

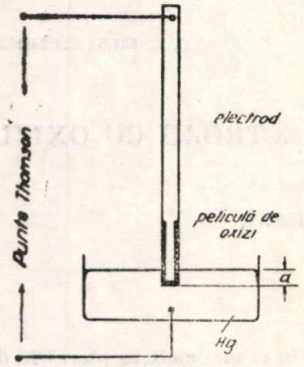


Fig. 1, — Dispozitivul experimental.

Tabelul 1

Nr. crt.	Proba	R, [Ω]	
		a= 0,9 mm	a= 1,8 mm
1	Ti	0,0311	0,0246
2	Ti . Pd	0,062	0,0274
3	Ti . Co	0,599	0,454
4	Ti . Fe	0,7835	0,674
5	Ti . TiO_2	0,769	0,739
6	Ti . Fe + Co	0,822	0,889

Din grafic rezultă o puternică polarizare a electrodului de titan curat şi o depolarizare crescătoare în ordinea de dopare cu oxizi de Fe, Ti, Fe + + Co, Co, Pd.

S-a încercat o corelare a polarizării anodice cu rezistenţa stratului superficial de oxizi, această corelaţie fiind reprezentată în fig. 3. În ordonată sînt reprezentate valorile rezistenţei electrozilor în ohmi iar în abscisă $d\eta/di$ rezultat din panta porţiunii liniare a curbelor de polarizare anodică din fig. 2.

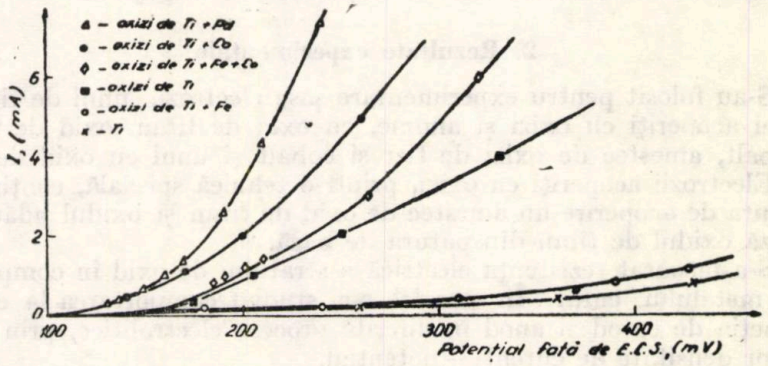


Fig. 2. — Curbele de polarizare anodică în sol. NaCl 1 g/l.

Se constată că electrodul de titan curat, cu rezistenţă foarte mică (rezistenţa conductorului metalic), prezintă cea mai puternică polarizare anodică ; formarea de oxizi pe suprafaţa electrodului de titan micşorează polarizarea (TiO_2). Doparea oxidului de titan cu alţi oxizi produce o puternică depolarizare anodică, odată cu micşorarea rezistenţei, ordinea eficacităţii lor fiind Fe + Co, Co, Pd.

Electrozii cu oxizi pot fi utilizați și în reacțiile catodice cu o depolarizare mai bună decît în procesele anodice (fig. 4). Se constată că titanul curat, care se pasivează anodic foarte puternic, prezintă o depolarizare foarte bună în reacția catodică, probabil prin reducerea stratului de oxid superficial.

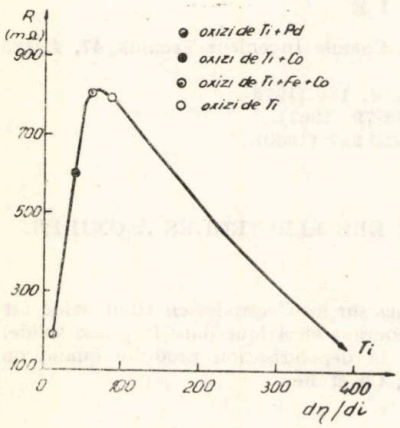


Fig. 3. — Corelația între polarizarea și rezistența electrozilor.

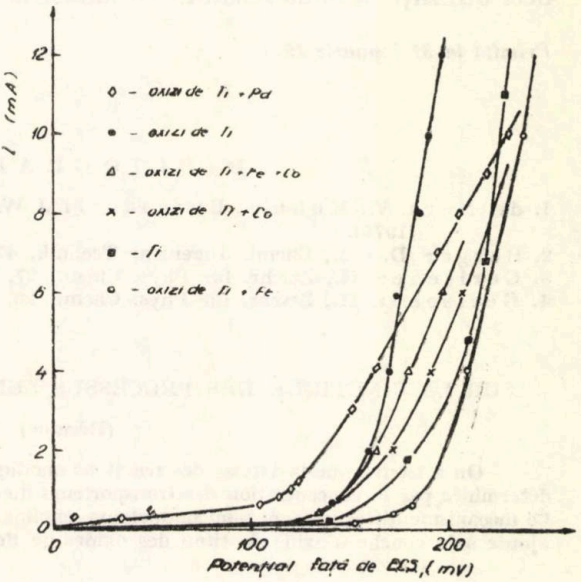


Fig. 4. — Curbele de depolarizare ale electrozilor.

Rezultate asemănătoare cu cele de la electroliza soluțiilor de NaCl se obțin și cu alți electroliți. Se constată o bună depolarizare în reacția anodică și o depolarizare mai puternică în reacția catodică în soluțiile de H_2SO_4, HCl și $FeSO_4$.

3. Concluzii

Electrozii din oxizi de titan studiați se comportă analog cu cei de tipul metal/semiconductor. Acest fapt este dovedit, în primul rînd, de valoarea rezistenței ohmice a stratului de oxid de titan depus pe electrozi. Peliculele obținute au rezistența specifică de ordinul $10^{-1}\ \Omega$ cm, încadrîndu-se astfel între oxizii de titan nestoichiometrici care, spre deosebire de oxizii dielectrici TiO_2, sînt semiconductori.

Compararea curbelor de polarizare anodică cu cele de polarizare catodică (fig. 2 și 4) arată o dependență a vitezei procesului de electrod de potențial numai la polarizarea anodică, viteza catodică rămînînd practic independentă de potențial. Astfel de fenomene sînt caracteristice electrozilor cu semiconductori [3], [4].

Cinetica proceselor pe electrozii cu semiconductori este determinată în primul rînd de numărul de transportori de curent (n sau p) din faza

solidă [4]. De aceea o dopare a oxizilor cere ca rezultat o creștere a vitezei reacției de electrod, odată cu creșterea conductibilității peliculei de semiconductor (fig. 3).

Electrozii de oxizi de titan, dopați cu Pd, Fe și Co, prezintă o puternică depolarizare în reacția de descărcare anodică a clorului și pot fi deci utilizați cu bune rezultate în industria electrochimică a clorosodicelor.

Primită la 31 ianuarie 1977

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. de Nora V., Kühn v., Burgsdorff J. W., Chemie Ingenieur Technik, **47**, *4*, 125 (1975).
2. Berger D. u.a., Chemie Ingenieur Technik, **47**, *4*, 136 (1975).
3. Gerischer H., Ztschr. für Phys. Chem., **27**, 48-79 (1961).
4. Gerischer H., Ztschr. für Phys. Chem., **26**, 223-247 (1960).

SUR LA CINÉTIQUE DES PROCESSUS SUR DES ÉLECTRODES À OXIDES

(Résumé)

On a trouvé que la vitesse des réactions anodiques sur les électrodes en titan oxidé est déterminée par la concentration des transporteurs du courant électrique dans la phase solide. Ce mécanisme d'électrode à semiconducteurs explique la dépolarisation produite quand on ajoute à la couche d'oxide de titan des oxides de Pd, Co et Fe.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 545.33 ; 547.864.5

REDUCEREA 2,3-DIAMINO-FENAZINEI PE ELECTRODUL PICĂTOR DE MERCUR

DE

M. FURNICĂ

1. Introducere

2,3-Diamino-fenazina (2,3-DAF) posedă proprietatea de a se reduce pe electrodul picător de mercur datorită prezenței în compoziția sa a nucleului fenazinic [1]. Acesta, după cum rezultă din datele furnizate de literatură referitoare la reducerea electrochimică a fenazinei [2], [3] și a unor derivați ai acesteia [4] ... [6], se poate reduce atît pe electrodul picător de mercur, cît și pe electrodul de platină, cu formarea unei unde polarografice dependente de pH-ul soluției.

Substituenții pot provoca o deplasare a potențialului $E_{1/2}$ spre valori mai pozitive, dacă sînt formați din grupe acceptoare de electroni, sau spre valori mai negative, dacă sînt formați din grupe donoare de electroni.

Astfel, într-o soluție de acetat de sodiu — acid acetic, avînd pH = 6, la reducere pe electrodul picător de mercur, fenazina are $E_{1/2} = -0{,}364$ V, iar 2-nitro-fenazina și 2-amino-fenazina au $E_{1/2}$ egal cu $-0{,}250$ V, respectiv cu $-0{,}54$ V [6]. În aceleași condiții de pH noi am obținut pentru 2,3-DAF valoarea $E_{1/2} = -0{,}54$ V.

2. Partea experimentală

2,3-DAF a fost preparată după metoda lui Mayer și Berends [7], prin oxidarea *o*-fenilen-diaminei cu clorură ferică.

Pentru obținerea polarogramelor s-a preparat, mai întîi, o soluție de 2,3-DAF 4.10^{-3} M, în alcool etilic. Din această soluție s-au luat părți alicote de 0,1 ... 2 ml, peste care s-a adăugat un volum determinat din soluția tampon, soluție de electrolit indiferent, alcool etilic și s-a completat pînă la 10 ml cu apă distilată. Concentrația alcoolului în soluția finală a fost de 20% (în volume).

Pentru variația pH-ului s-au folosit soluții tampon după Clark și Lubs, Mc. Ilvaine și după Walpole. pH < 1 s-a realizat cu ajutorul unei soluții de HCl.

Determinările polarografice s-au efectuat la un polarograf LP-55, cu un electrod picător de mercur, cu timpul de picurare de 2,9 s și cu o viteză

de scurgere de 2,73 mg/s. Ca anod s-a folosit electrodul de calomel saturat. Oxigenul s-a eliminat prin trecerea unui curent de hidrogen, timp de 20 min înainte de fiecare înregistrare. pH-ul soluţiilor s-a determinat cu un electrod de sticlă la un pH-metru MV-11.

3. Rezultate şi discuţii

În condiţiile de lucru indicate mai sus, 2,3-DAF prezintă o singură undă de reducere, al cărei potenţial $E_{1/2}$ se deplasează spre valori mai negative, odată cu mărirea pH-ului, fapt ce rezultă din fig. 1 şi 2.

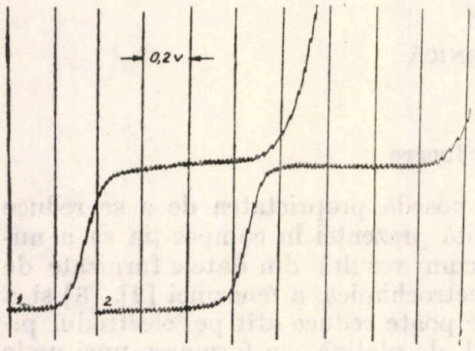


Fig. 1. — Curbele polarografice ale unor soluţii de 2,3-DAF în soluţie tampon fosfat disodic — — acid citric avînd pH-uri diferite : *1*—pH = = 3,3 ; *2* — pH = 8,2.

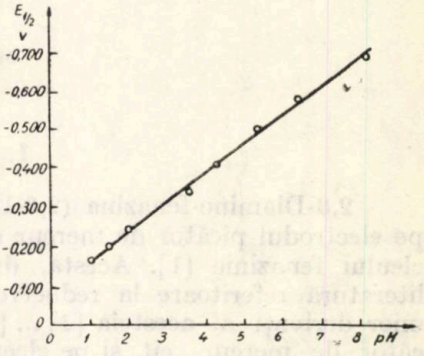


Fig. 2. — Dependenţa potenţialului $E_{1/2}$ al undei de reducere a 2,3-DAF de pH.

Cercetîndu-se dependenţa dintre înălţimea undei polarografice şi concentraţia soluţiei de 2,3-DAF, cele mai bune rezultate s-au obţinut în cazul folosirii unei soluţii de bază cu următoarea compoziţie : soluţie tampon acetat de sodiu — acid acetic 0,2 N avînd pH = 6, $NaNO_3$ 0,1 N, gelatină

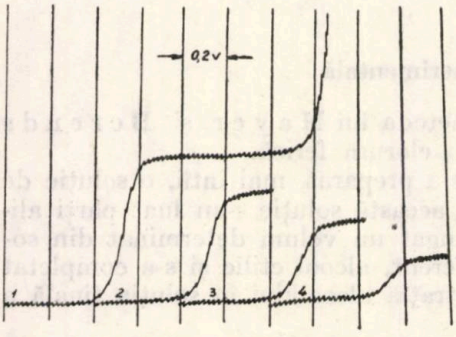


Fig. 3. — Curbele polarografice ale unor soluţii de 2,3-DAF de concentraţie diferită în soluţie tampon acetat de sodiu—acid acetic de pH = 6 : *1* — $c = 0{,}8 \cdot 10^{-3}$ moli/l ; *2* — $c = 0{,}6 \cdot 10^{-3}$ moli/l ; *3* — $c = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ moli/l ; *4* — $c = 0{,}2 \cdot 10^{-3}$ moli/l.

Tabelul 1

Dependenţa înălţimii undei polarografice a 2,3-DAF de concentraţie, în soluţie tampon avînd pH = 6.

Concentraţia moli 2,3-DAF/l	Sensib. galv.	H mm	i_d μA	$\frac{i_d}{C}$
$0{,}8 \cdot 10^{-3}$	1/50	36	3,78	4,7
$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	1/50	27	2,80	4,7
$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	1/50	18	1,89	4,7
$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	1/50	9	0,94	4,7
$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	1/20	45,5	1,91	4,8
$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	1/20	22,5	0,94	4,7
$0{,}1 \cdot 10^{-3}$	1/20	11,5	0,48	4,8
$0{,}04 \cdot 10^{-3}$	1/20	5	0,21	5,2

0,25% și alcool etilic 20% (în volume). În fig. 3 sînt redate undele polarografice ale cîtorva soluții cu conținut diferit în 2,3-DAF.

Din datele tabelului 1, reprezentate grafic în fig. 4 și 5, se observă că există o dependență liniară între înălțimea undei și concentrație, fapt ce permite utilizarea metodei polarografice la determinarea cantitativă a 2,3-DAF.

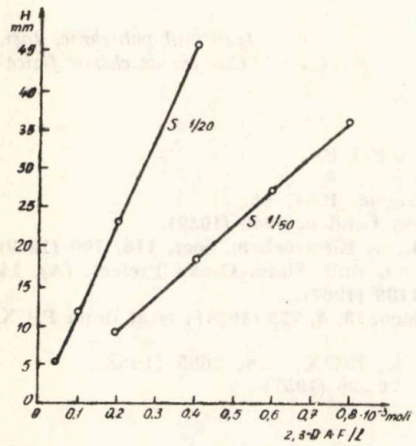


Fig. 4. — Dependența înălțimii undei de reducere a 2,3-DAF de concentrație.

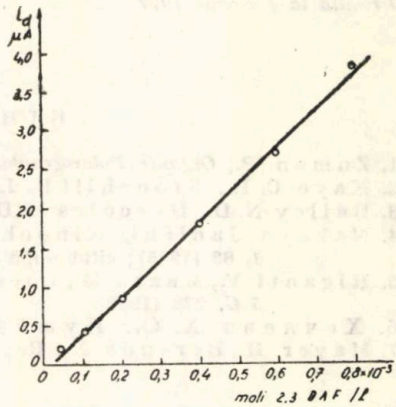


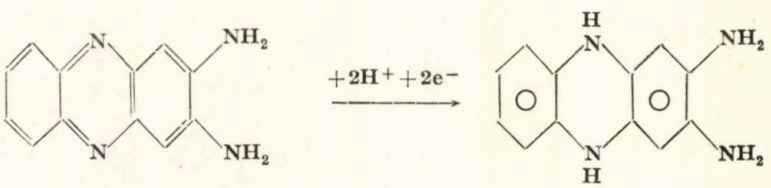
Fig. 5. — Dependența curentului de difuziune (i_d) al undei de reducere a 2,3-DAF de concentrație.

Curentul polarografic al undei de reducere a 2,3-DAF este un curent de difuziune, întrucît verifică relația $i_d = k\sqrt{h}$, în care h este înălțimea coloanei de mercur.

Reacția de electrod are loc cu participarea a doi electroni, ce au fost determinați pe baza ecuației lui Ilkovic, considerînd valoarea lui D egală cu $1 \cdot 10^{-5}$ cm$^2 \cdot$ s^{-1}.

Menționăm că reducerea fenazinei pe electrodul picător de mercur are loc, de asemenea, cu participarea a doi electroni [4].

Ținînd seama de numărul de electroni participanți în procesul de electrod, se poate considera că reacția electrochimică se desfășoară după schema :



4. Concluzii

S-a studiat reducerea 2,3-DAF pe electrodul picător de mercur, în funcție de pH-ul și concentrația soluției de 2,3-DAF.

S-a stabilit că potențialul $E_{1/2}$ al undei polarografice este funcție de pH-ul soluției; cu creșterea pH-ului potențialul $E_{1/2}$ se deplasează spre valori mai negative.

S-au stabilit condițiile în care există o dependență liniară între curentul de difuziune și concentrația soluției de 2,3-DAF.

S-a calculat numărul de electroni participanți în reacția de electrod și s-a propus mecanismul reacției.

Primită la 4 martie 1977

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. Zuman P., *Organic Polarographic Analysis*. Prague, 1964, 83.
2. Kaye C. R., Stonehill H. I., J. Chem. Soc. London, 3240 (1952).
3. Bailey N. D., Hercules M. D., Roe K. D., J. Electrochem. Soc., **116**, 190 (1969).
4. Nakaya Janichi, Kinochita Hiroshi, Bull. Univ. Osaka Prefect. (A), **14**, *1*, 83 (1965); citat după РЖХ, *5 B*, 1133 (1967).
5. Riganti V., Mazza M., Locchi S., Farmaco, **23**, *8*, 778 (1968); citat după РЖХ, *5 G*, 222 (1969).
6. Хечяева Х. О., Пушкарева В. З., ЖОХ, **28**, 2693 (1958).
7. Mayer H., Berends N., Rec. Trav. Chim., **76**, 28 (1957).

THE REDUCTION OF 2,3-DIAMINO-PHENAZINE ON THE MERCURY DROPPING ELECTROD

(Summary)

It is investigated the reduction of 2,3-diaminophenazine (2,3-DAF) on the mercury dropping electrod as a pH and concentration function of the 2,3-DAF solution.

It was found that in the range 0.35 ... 8.3 units of pH, the 2,3-DAF displays only one reduction wave, of which the potential $E_{1/2}$ is dependent on the solution pH.

They mere established the conditions in which there is a linear dependence between the wave height and the solution concentration.

The polarographic current obeys the equation $i_d = k\sqrt{h}$.

The electrod reaction takes place with the participation of two electrons.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D- 66.093.6

LE MÉCANISME DU SÉCHAGE DES MATÉRIAUX

IV. MODÈLE DE SÉCHAGE À VITESSE LIMITÉE DE MIGRATION DE L'HUMIDITÉ ET DEUX PÉRIODES DE SÉCHAGE

PAR

GH. CRISTIAN, RADU Z. TUDOSE et LIVIU POPOVICI

1. Introduction

Dans un ouvrage antérieur [1] on a proposé et décrit un modèle général de séchage et deux modèles particuliers, à l'aide desquels on a essayé d'expliquer le mécanisme de séchage des matériaux. À la base des modélages effectués on a considéré essentiel pour le mécanisme du séchage, la migration de l'humidité en état liquide. À ce point de vue on a constaté qu'il existe des matériaux dont la vitesse de migration est nulle et des matériaux à vitesse limitée supérieure au zéro.

Conformément au modélage conçu, le séchage des matériaux a lieu toujours sur une surface, tandis que dans la couche du matériel il est possible de trouver trois zones : a) la zone sèche, située à la surface en contact avec l'agent de séchage ; b) la zone de migration de l'humidité en état liquide, au milieu ; c) la zone à l'humidité initiale, qu'on trouve à la région inférieure de la couche du matériel.

L'évaporation de l'humidité a lieu à l'interface entre la zone sèche et celle de migration de l'humidité. L'épaisseur de la zone de migration de l'humidité peut varier entre zéro et l'épaisseur du matériel.

En fonction de l'épaisseur de la zone de migration de l'humidité on a proposé trois modèles [6] :

a) Le modèle à zone limitée de migration de l'humidité, pour lequel $0 < l_m/L < 1$.

b) Le modèle à zone complète de migration de l'humidité, pour lequel $l_m/L = 1$.

c) Le modèle à l'épaisseur de la zone de migration de l'humidité égale à zéro, pour lequel $l_m/L = 0$.

Le séchage des matériaux selon le modèle ayant l'épaisseur de la zone de migration de l'humidité égale à zéro a lieu à une vitesse continue décroissante ; en ces conditions l'humidité n'effectue pas une migration en état liquide. Le modèle a été présenté dans un ouvrage antérieur [2].

Le modèle de séchage à zone limitée de migration de l'humidité est rencontré dans le cas des matériaux dont la vitesse de migration de l'humidité est limitée, plus grande que zéro. Le modèle à zone limitée de migration de l'humidité a été présenté dans un autre ouvrage [7].

Le modèle à zone complète de migration de l'humidité, présenté dans ce qui suit, représente un cas particulier du modèle général de séchage.

2. La description du modèle

On présente un modèle physique à l'aide duquel on peut expliquer le mécanisme du séchage des couches des matériaux non poreux, baignés à la surface par l'agent de séchage, où l'épaisseur de la zone de migration de l'humidité est égale à l'épaisseur du matériel.

Le séchage des couches des matériaux non poreux, selon le modèle à zone complète de migration de l'humidité, a lieu en deux stades (fig. 1). Dans le première stade — celui de formation de la zone de migration (fig. 1 *a*) — l'évaporation de l'humidité a lieu sur la surface de la couche et,

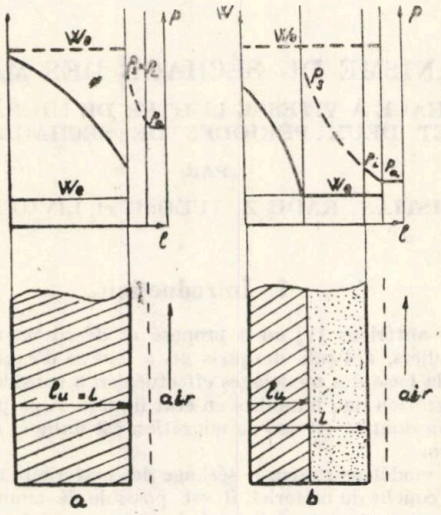


Fig. 1.— Le mécanisme du séchage conformément au modèle à zone complète de migration de l'humidité.

grâce au gradient de l'humidité, celle-ci effectue une migration vers la surface. La vitesse de migration dépend du phénomène d'humectation et de la capillarité. Dans le matériel on trouve une seule zone, celle de migration de l'humidité. La vitesse de séchage reste constante tant que l'humidité de la surface du matériel est plus grande que l'humidité d'équilibre et que la résistance du processus est concentrée dans la couche limite de la surface.

Au moment où l'humidité du matériel sur la surface devient égale à l'humidité d'équilibre commence la deuxième étape, de disparition de la zone de migration (fig. 1 *b*). Dans cette étape la surface d'évaporation se déplace dans l'intérieur du matériel, de sorte qu'on y trouve deux zones : la zone sèche à l'extérieur et la zone de migration à l'intérieur. L'évaporation de l'humidité a lieu sur l'interface entre la zone sèche et celle de migration. La vitesse de séchage, dans ce stade, diminue parce que, à la résistance de la couche limite de l'extérieur du matériel s'ajoute la résistance à la diffusion des vapeurs à travers la couche du matériel de la zone sèche. On considère le processus de séchage terminé au moment où à la partie inférieure du matériel s'établit l'humidité d'équilibre.

Conformément au modèle de séchage présenté dans la fig. 1, il est possible d'établir les équations pour le calcul de la vitesse et du temps de séchage dans chacun des stades du processus.

3. Théorie

3.1. Le stade de formation de la zone de migration

Dans ce stade la vitesse de migration de l'humidité, de l'intérieur du matériel vers la surface, est assez grande et assure l'alimentation de la surface avec l'humidité. Comme l'évaporation de l'humidité a lieu sur la surface et l'humidité de la surface du matériel est plus grande que celle d'équilibre, la vitesse de séchage est constante et on peut la calculer avec l'équation [3] :

$$U = U_M = \frac{k_g}{RT}(p_v - p_a). \tag{1}$$

La distribution de l'humidité dans la zone de migration est donnée par l'équation de diffusion, qui en ce cas peut être écrite sous la forme :

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = D_1 \frac{\partial^2 w}{\partial l^2}. \tag{2}$$

La variation de l'humidité du matériel en fonction du temps, dans la zone de migration, est donnée par la relation :

$$-\frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{U}{L\rho}. \tag{3}$$

Des équations (1) ... (3) on obtient :

$$\frac{d^2 w}{dl^2} = -\frac{U_M}{L\rho D_1}. \tag{4}$$

L'équation (4) peut être intégrée si l'on considère le coefficient de migration de l'humidité constant et si l'on utilise les conditions à la limite :

$$\frac{dw}{dl} = 0 \quad \text{pour} \quad l = 0\,; \quad w = w_i \text{ pour } l = L. \tag{5}$$

Par l'intégration de l'équation (4) au moyen des conditions à la limite (5) on obtient, pour la distribution de l'humidité, l'expression :

$$\frac{w}{w_0} = 1 - \frac{U_M L}{2 D_1 \rho w_0}\lambda^2. \tag{6}$$

Le temps de séchage, en premier stade, est obtenu si l'on part de l'équation (3). En utilisant l'équation (6) et en intégrant on obtient la relation :

$$\frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{\lambda^2}{2}, \tag{7}$$

où :

$$\tau_0 = \frac{L^2}{D_1}.$$

Pour le temps total de séchage, en premier stade, on obtient :

$$\frac{\tau_{1t}}{\tau_0} = \frac{1}{2}. \tag{8}$$

3.2. Le stade de disparition de la zone de migration

Dans ce stade il existe, dans le matériel, la zone sèche à l'extérieur et la zone de migration de l'humidité à l'intérieur. Comme la surface d'évaporation se trouve située à l'intérieur du matériel, à la résistance de la couche limite de l'agent de séchage s'ajoute la résistance à la diffusion des vapeurs d'eau par la zone sèche, ce qui détermine la réduction continue de la vitesse de séchage.

Si l'on considère que la diffusion des vapeurs d'eau contrôle le processus, on peut obtenir, dans ce stade, une relation de calcul pour la vitesse de séchage, en partant de l'équation de diffusion des vapeurs d'eau par la zone sèche :

$$U = -\frac{D_v}{RT} \cdot \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}l}. \tag{9}$$

En utilisant l'équation de distribution de la pression partielle des vapeurs d'eau par la zone sèche [6] on peut déterminer le gradient de pression $\mathrm{d}p/\mathrm{d}l$, et compte tenu de l'équation (9) on peut obtenir l'expression de la vitesse (adimensionnelle) de séchage dans le second stade :

$$\frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + K_{Sh}\,(1 - \lambda_u)}, \tag{10}$$

où $K_{Sh} = k_g/D_v L$ est le nombre comparateur S h e r w o o d [6].

La distribution de l'humidité dans la zone de migration est donnée par l'équation (2), la variation de l'humidité du materiel dans la même zone est donnée par l'équation :

$$-\frac{\partial w}{\partial \tau} = \frac{U}{l_u \rho}. \tag{11}$$

Des équations (2), (10) et (11) on obtient :

$$\frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}l^2} = -\frac{1}{D_1 l_u \rho} \cdot \frac{U_M}{1 + k_g(L - l_u)/D_v}. \tag{12}$$

Par l'intégration de l'équation (12), en considérant le coefficient de migration de l'humidité constant et en utilisant les conditions à la limite :

$$w = w_e \text{ pour } l = l_u\,; \quad \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}l} = 0 \text{ pour } l = 0, \tag{13}$$

on obtient, pour la distribution de l'humidité dans la zone de migration, la relation suivante :

$$\frac{w - w_e}{w_0 - w_e} = \frac{K_u}{2\lambda_u} \cdot \frac{\lambda_u^2 - \lambda^2}{1 + K_{Sh}(1 - \lambda_u)}, \tag{14}$$

où :

$$K_u = \frac{U_M L}{D_1 (w_0 - w_e)\, \rho}.$$

Par l'intégration de l'équation (11), en utilisant (14), on obtient pour le temps courant d'évaporation dans le second stade, l'équation suivante, exprimée sous forme adimensionnelle :

$$\frac{\tau_2}{\tau_0} = \lambda^2. \tag{15}$$

Pour le temps total de séchage dans le second stade, exprimé sous forme adimensionnelle, il en résulte l'expression

$$\frac{\tau_{2t}}{\tau_0} = 1. \tag{16}$$

4. Vérification expérimentale du modèle

Pour la vérification des résultats obtenus par voie théorique, établis pour le modèle à zone complète de migration de l'humidité, ont été soumises au séchage des couches de perles de polystyrène. Le séchage a été réalisé par le passage de l'agent de séchage au-dessus de la surface de la couche. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés sous forme des courbes de séchage (fig. 2).

On remarque que le séchage des couches de polystyrène a lieu en deux périodes : une période de séchage à vitesse constante et une période de séchage à vitesse décroissante.

Pour pouvoir comparer les valeurs théoriques avec les résultats expérimentaux on a calculé la vitesse de séchage sous forme adimensionnelle.

Dans la première période la vitesse de séchage a été calculée à l'aide de l'équation (1). Le coefficient de transfert de la matière, qui intervient dans l'équation de la vitesse de séchage, a été calculé conformément aux données expérimentales [3].

La vitesse de séchage dans la seconde période a été calculée à l'aide de l'équation (10). Dans cette équation intervient l'épaisseur relative de la zone humide, λ_u . Si l'on tient compte du fait que le déplacement de la zone humide à l'intérieur de la couche du matériel peut se réaliser en trois manières [8] on a utilisé une équation proposée par T o e i et ses collaborateurs [8]. Au moyen de cette équation on a obtenu, pour la vitesse de séchage adimensionnelle, l'équation :

$$\frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + K_{Sh}\left[1 + \left(\frac{w}{w_{er}}\right)^{1/3}\right]}. \tag{17}$$

Les coefficients de transfert de la matière et de la diffusion des vapeurs d'eau par couches, qui interviennent dans le nombre comparateur S h e r w o o d, ont été déterminés par voie expérimentale [6].

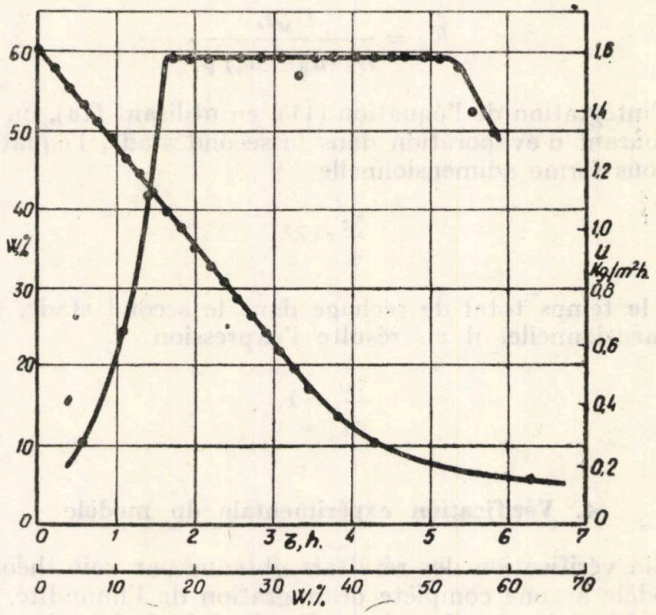


Fig. 2. — Les courbes de séchage des couches de perles de polystyrène.

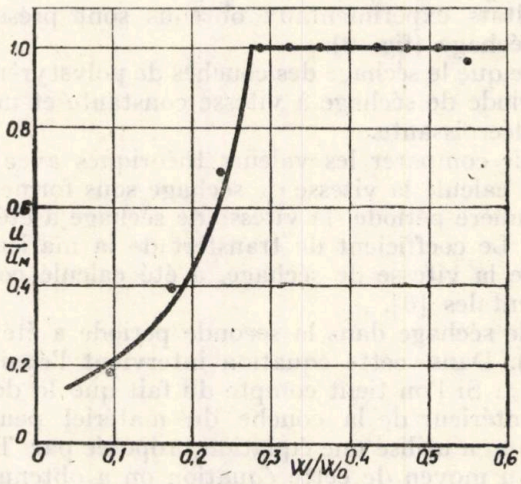


Fig. 3. — La corrélation des données expérimentales avec les valeurs théoriques.

En utilisant les équations (1) et (17) on a représenté, dans la fig. 3, la variation de la vitesse de séchage adimensionnelle en fonction de l'humidité de matériel, rapportée à l'humidité initiale.

Dans la fig. 3 on a représenté en pointillé les valeurs expérimentales et en traits pleins les valeurs déterminées par voie théorique. On a constaté une bonne concordance entre les valeurs théoriques et les résultats expérimentaux.

5. Conclusions

On propose un modèle pour le séchage des couches des matériaux non poreux baignées à la surface par l'agent de séchage. Conformément au modèle physique proposé on a établi des relations de calcul pour la vitesse et le temps de séchage dans les deux périodes du processus. Pour la vérification experimentale du modèle ont été soumises au séchage des couches de perles de polystyrène. Par la comparaison des résultats expérimentaux avec les données théoriques on a constaté une bonne concordance.

Notations

D_1 — coefficient de migration de l'humidité en état liquide, [m²/s];
D_v — coefficient effectif de diffusion des vapeurs par couches, [m²/s];
k_g — coefficient de transfert de matière, [m/s];
K_{Sh} — comparateur Sherwood;
l — longueur courante, [m];
l_m — longueur de la zone de migration de l'humidité, [m];
l_n — longueur de la zone humide, [m];
L — épaisseur totale du matériel, [m];
p — pression partielle des vapeurs d'eau, [N/m²];
p_a — pression partielle des vapeurs d'eau dans l'air, à la surface, [N/m²];
p_v — pression partielle des vapeurs d'eau à la surface d'évaporation, [N/m²];
R — constante universelle des gaz, [j/mol. grd];
T — température absolue, [°K];
U — vitesse de séchage, [Kg/m² h];
U_M — vitesse de séchage dans la période constante, [Kg/m² h];
w — humidité, [Kg/Kg];
w_0 — humidité initiale, [Kg/Kg];
w_e — humidité d'équilibre, [Kg/Kg];
w_i — humidité à la surface d'évaporation, [Kg/Kg];
w_{cr} — humidité critique, [Kg/Kg];
ρ — densité, [Kg/m³];
τ — temps de séchage, [s];
λ — longeur relative;
λ_u — longueur relative de la zone humide.

Reçue le 1 novembre 1976

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire d'inginérie chimique

BIBLIOGRAFHIE

1. Tudose R. Z., Cristian Gh., Rev. de chimie, **22**, *9*, 550 (1971).
2. Tudose R. Z., Cristian Gh., Rev. de chimie, **25**, *6*, 456 (1974).
3. Tudose R. Z., Cristian Gh., Bul. Inst. polit. Iași, **XX (XXIV)**, *3—4*, s. II, 25 (1974).
4. Tudose R. Z., Cristian Gh., Bul. Inst. polit. Iași, **XXII (XXVI)**, *1—2*, s.II, 43 (1976).

5. Tudose R. Z., Cristian Gh., Bul. Inst. polit. Iași, XXIII (XXVII), *1—2*, s.II, 47 (1977).
6. Cristian Gh., Thèse de doctorat, Inst. Polyt., Iași, 1976.
7. Tudose R. Z., Cristian Gh., *Modelling and Optimization of Mass Transfer Processes and Chemical Reactors*. Second International Summer School, Varna, Bulgaria, 1976.
8. Toei R., Hayashi S., Memoirs of the Faculty of Eng., Kyoto Univ., **25**, 457 (1963).

MECANISMUL USCĂRII MATERIALELOR

IV. Model de uscare cu viteză finită de migrare a umidității și două pericade de uscare

(Rezumat)

Se prezintă un model pentru uscarea straturilor de materiale neporoase scăldate pe suprafață de agentul de uscare. Pe baza modelului fizic propus s-au stabilit relații de calcul pentru viteza și timpul de uscare în cele două perioade ale procesului. Pentru verificarea experimentală a modelului s-au supus uscării straturi formate din perle de polistiren. Prin compararea rezultatelor experimentale cu cele teoretice se constată o bună concordanță.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 532.5

HIDRODINAMICA FILMELOR SUBŢIRI DE LICHIDE NENEWTONIENE

II. REGIMURI DE CURGERE

DE

I. IBĂNESCU şi LIVIU POPOVICI

1. Introducere

Regimurile de curgere la un film subţire de lichid a făcut obiectul a numeroase studii [1]. Majoritatea cercetărilor au arătat că hidrodinamica filmelor de lichide newtoniene poate fi împărţită în trei regimuri : a) laminar fără valuri ($0 < \mathcal{R}e < 25$), b) laminar cu valuri ($25 < \mathcal{R}e < 1\,600$) şi c) regim turbulent ($\mathcal{R}e > 1\,600$).

Despre regimurile de curgere la filmele de lichide cu comportare nenewtoniană literatura nu menţionează preocupări deosebite. S-ar putea afirma că asemenea preocupări, pînă nu de mult, nici n-au existat. Situaţia se explică prin faptul că problema utilizării industriale, pe scară mai largă, a curgerii lichidelor nenewtoniene sub formă de film subţire a apărut relativ recent, odată cu fabricarea şi prelucrarea maselor plastice şi a soluţiilor de mase plastice.

2. Stadiul cercetărilor

Cunoaşterea regimurilor de curgere se impune de la sine, deoarece de starea hidrodinamică a filmului depinde intensitatea proceselor de transfer de masă şi căldură.

Din cauză că la lichidele nenewtoniene vîscozitatea variază funcţie de viteza de forfecare, nu s-a ajuns încă la o relaţie unică de calcul a numărului Reynolds ($\mathcal{R}e$). Uneori se recurge chiar la relaţia de calcul valabilă pentru lichide newtoniene [2] ... [4].

Metzner şi colaboratorii [5] au propus următoarea formulă generalizată de calcul a lui $\mathcal{R}e$:

$$\mathcal{R}e = \frac{1}{8^{n-1}} \cdot \frac{d^n v^{2-n} \rho}{K}, \tag{1}$$

în care : K este indicele de consistenţă, n — indicele de curgere, d — diametrul echivalent, v — viteza medie a filmului, ρ — densitatea lichidului.

Dacă în relaţia (1) se utilizează diametrul echivalent corespunzător unui film ce curge pe o placă plană ($d = 4\delta$) rezultă :

$$\mathcal{R}e = \frac{2^{3-n}\, \delta^n\, v^{2-n} \rho}{K}, \tag{2}$$

în care δ este grosimea filmului.

O relație similară cu formula (2) a stabilit și W a s a n [2] pentru cazul pereților cilindrici :

$$\mathcal{R}e = 12\left(\frac{n}{2n+1}\right)^n \frac{\delta^n v^{2-n}\rho}{K}. \tag{3}$$

I o s i o k a și colaboratorii [6] au folosit relația lui M e t z n e r la caracterizarea regimului de curgere a lichidelor nenewtoniene pe o placă.

Vîscozitatea soluțiilor de carboximetilceluloză (CMC) [7], pentru cea mai mare parte a domeniului de variație a vitezei de forfecare, nu se abate apreciabil de la valoarea vîscozității corespunzătoare vitezei de forfecare infinită (η_∞). Pornind de la această constatare s-a încercat calculul numărului $\mathcal{R}e$ cu formula valabilă pentru lichide newtoniene, în care vîscozitatea s-a înlocuit cu η_∞ :

$$\mathcal{R}e = \frac{4V\rho}{\eta_\infty}, \tag{4}$$

în care V este debitul volumic pe unitate de lungime și ρ — densitatea lichidului.

S y l v e s t e r și colaboratorii [8] au utilizat pentru calculul numărului $\mathcal{R}e$ al filmelor de soluții apoase de CMC, care curg pe o placă plană, verticală, relația lui T y l e r [9] :

$$\mathcal{R}e = \frac{12n}{2n+1} \cdot \frac{V}{\delta g}\left(\frac{\delta\rho g}{K}\right)^{1/n}, \tag{5}$$

în care g este accelerația gravitațională. Restul mărimilor au semnificația anterioară.

3. Scopul lucrării

În lucrare se urmărește pe de o parte verificarea valabilității relațiilor de calcul a numărului $\mathcal{R}e$ pentru lichide nenewtoniene care curg gravitațional sub formă de film subțire pe o placă plană, verticală, iar pe de altă parte stabilirea regimului de curgere la astfel de filme.

În acest scop s-au efectuat încercări pe o instalație a cărei schemă și mod de lucru s-au prezentat într-o lucrare anterioară [10]. Ca parametru hidrodinamic în aprecierea regimului de curgere s-a ales variația grosimii filmului din zona fără valuri (funcție de $\mathcal{R}e$), iar ca lichide nenewtoniene s-au folosit soluții apoase de carboximetilceluloză de diferite concentrații ($c = 0{,}5\%$, 1%, 2%, 3%, 4% CMC). Aceste soluții au comportare nenewtoniană pseudoplastică și urmează modelul reologic a lui O s t w a l d—de W a e l e [7].

S y l v e s t e r și colaboratorii [8] studiind curgerea în filme subțiri a soluțiilor de CMC, cu indicele de curgere cuprins între 0,4 și 1,0, au găsit că liniile de variația ale grosimii filmului funcție de $\mathcal{R}e$ se intersectează la $\mathcal{R}e = 2{,}75$. Pînă la $\mathcal{R}e = 2{,}75$ grosimea filmului crește funcție de indicele de curgere din modelul O s w a l d—de W a e l e, iar pentru $\mathcal{R}e > 2{,}75$ scade funcție de același indice. Deși autorii nu comentează sub nici o formă punctul de intersecție menționat, este de subînțeles că la $\mathcal{R}e = 2{,}75$ au loc modificări hidrodinamice în masa filmului de vreme ce lichide cu proprietăți diferite au la un moment dat același număr $\mathcal{R}e$. Cum autorii au lucrat în domeniile curgerii laminare fără valuri și laminare cu valuri, este posibil ca $\mathcal{R}e = 2{,}75$ să reprezinte trecerea de la regimul laminar fără valuri la regimul laminar cu valuri. Această ipoteză este susținută de faptul că în prezenta lucrare s-a demonstrat că în domeniul curgerii numai cu valuri mai apare o schimbare a regimului de curgere, marcată de o variație bruscă a grosimii filmului.

4. Rezultate experimentale

În lucrarea [10] s-a arătat că în curgerea cu valuri se deosebesc trei zone hidrodinamice pe suprafața planului de curgere, cu o strînsă interdependență între ele.

Pornind de la interdependența zonelor hidrodinamice, s-a ajuns la ideea de a se urmări numai variația grosimii filmului din zona fără valuri, funcție de $\mathcal{R}e$, deoarece grosimea filmului din această zonă se poate măsura cu o precizie mai mare decît grosimea medie din zona cu valuri. O variație bruscă a grosimii filmului din zona fără valuri, determină — prin acțiunea de interdependență — și o schimbare în hidrodinamica zonei cu valuri.

Grosimea medie a unui film cu valuri, determinată prin măsurarea volumului de lichid aflat la un moment dat pe toată suprafața plăcii, include și lichidul din zona fără valuri. Cum grosimea stratului de lichid din zona fără valuri se modifică brusc la un anumit $\mathcal{R}e$, implicit trebuie să varieze și grosimea filmului din zona cu valuri. Variația bruscă a grosimii filmului determină și modificarea regimului de curgere.

Corelarea regimului de curgere a unui film cu valuri, funcție de variația grosimii filmului din zona fără valuri, nu s-a urmărit pînă în prezent. Ea deschide posibilități noi în cîmpul de investigații al hidrodinamicii filmului.

În fig. 1, 2 și 3 s-a reprezentat variația grosimii filmului funcție de regimul de curgere calculat cu formulele (2), (4) și (5).

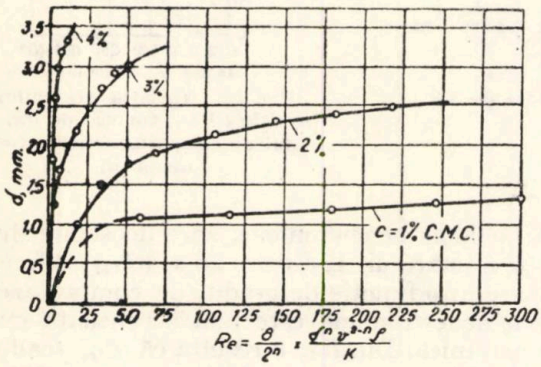


Fig. 1. — Variația grosimii filmului funcție de $\mathcal{R}e$ calculat cu formula (2).

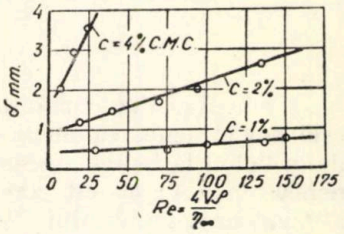


Fig. 2. — Variația grosimii filmului funcție de $\mathcal{R}e$ calculat cu relația (4).

Curbele din fig. 1 pun în evidență variația grosimii filmului funcție de regimul de curgere apreciat cu relația (2). Din această figură se observă că grosimea filmului variază după curbe a căror alură nu prezintă variații bruște care ar putea indica o modificare a regimului de curgere.

În fig. 2 s-a reprezentat variația grosimii filmului funcție de regimul de curgere apreciat cu relația (4). În acest caz se constată o variație liniară a grosimii filmului funcție de regimul de curgere. Panta dreptelor crește odată cu concentrația soluției de CMC.

Fig. 3 reprezintă variaţia grosimii filmului funcţie de $\mathcal{R}e$ calculat cu relaţia (5). Curbele din acest grafic arată că la un anumit $\mathcal{R}e$ se modifică brusc ritmul de variaţie a grosimii filmului. Studii aprofundate privind hidrodinamica filmelor de lichide newtoniene [11], [12] au demonstrat, cu ajutorul proceselor de transfer de căldură şi de masă, că variaţia bruscă a grosimii filmului implică şi schimbarea regimului de curgere. Prin analogie se poate considera că variaţii similare ale grosimii filmului produc schimbări corespunzătoare şi în hidrodinamica filmelor gravitaţionale de lichide nenewtoniene. Deoarece curgerea a fost cu valuri, numerele $\mathcal{R}e$ corespunzătoare schimbării grosimii filmului marchează, pentru acest domeniu, existenţa a două regimuri de curgere distincte : regimul laminar cu valuri şi regimul turbulent.

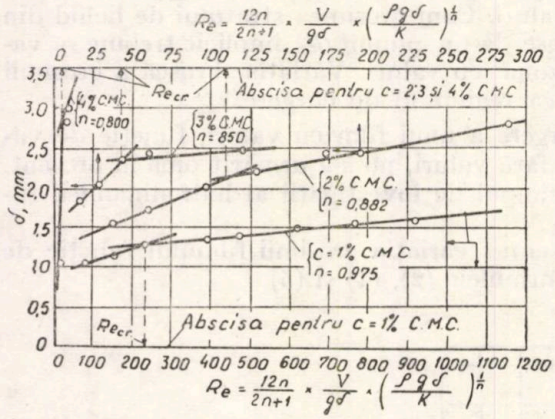


Fig. 3. — Variaţia grosimii filmului funcţie de $\mathcal{R}e$ calculat cu formula (5).

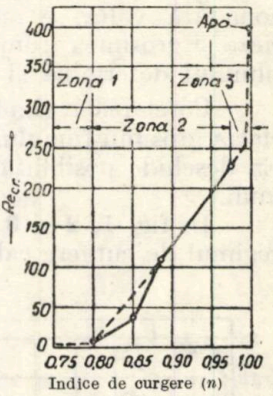


Fig. 4. — Variaţia regimului critic ($\mathcal{R}e_{cr}$) funcţie de gradul de comportare nenewtoniană (n).

Din fig. 3 se constată că la lichidele nenewtoniene, spre deosebire de cele newtoniene, valoarea critică a numărului Reynolds ($\mathcal{R}e_{cr}$) diferă de la lichid la lichid. Această valoare este funcţie de gradul de comportare nenewtoniană ; cu cît comportarea nenewtoniană este mai accentuată cu atît valoarea numărului $\mathcal{R}e_{cr}$ este mai mică. Din fig. 3 rezultă că $\mathcal{R}e_{cr}$ scade de la 230 pentru soluţia cu $n = 0{,}975$ la 5 pentru soluţia cu $n = 0{,}800$.

Variaţia lui $\mathcal{R}e_{cr}$ funcţie de gradul de abatere de la comportarea newtoniană (indicele de curgere din ecuaţia modelului Ostwald–de Waele, n) este reprezentată în fig. 4.

Fig. 4 pune în evidenţă faptul că domeniul de comportare nenewtoniană se împarte în trei zone distincte, marcate de modificarea pantei liniei de variaţie $\mathcal{R}e_{cr} = f(n)$.

Prima zonă aparţine soluţiilor cu $n = 0{,}800$. În această zonă, din cauza consistenţei mari a soluţiilor, variaţia lui $\mathcal{R}e_{cr}$ are loc după o dreaptă cu pantă foarte mică. Încercările experimentale au arătat că la soluţiile de CMC cu $n < 0{,}800$ nici nu se poate obţine practic o curgere în film subţire. Comportarea hidrodinamică a acestor soluţii este identică cu cea a

pastelor. În această zonă componenta deformării elastice, semnalată de unii autori la soluțiile de CMC, intervine predominant.

A doua zonă corespunde soluțiilor cu $0{,}800 < n < 0{,}980$. Se poate aprecia că variația lui $\mathcal{R}e_{cr}$ se realizează aproximativ după o dreaptă a cărei pantă este mult mai mare decît la prima zonă. Hidrodinamic, această zonă corespunde cel mai bine comportării pseudoplastice, fiind lipsită atît de acțiunea componentei elastice cît și de efectul comportării newtoniene.

Zona a treia revine soluțiilor cu $n > 0{,}980$, adică soluțiilor a căror hidrodinamică se apropie mult de comportarea newtoniană. În această zonă este greu de deosebit caracterul nenewtonian de cel newtonian.

Comparînd variația grosimii filmului funcție de numărul $\mathcal{R}e$, conform curbelor din fig. 1 ... 3 și pe baza analizei efectuate mai sus, rezultă că formula (5) de calcul a numărului $\mathcal{R}e$ corespunde cel mai bine pentru stabilirea regimurilor de curgere la filmele de lichide nenewtoniene pseudoplastice. Relațiile (1) ... (4) nu arată schimbări în regimul de curgere pe domeniul experimentat și nu pot fi considerate reprezentative.

5. Concluzii

S-au studiat regimurile de curgere la filmele subțiri de lichide nenewtoniene, care curg cu valuri sub acțiunea gravitației, pe o suprafață plană, verticală.

Pe baza variației grosimii filmului (măsurată în zona fără valuri) funcție de numărul $\mathcal{R}e$ s-a stabilit că la curgerea cu valuri există două regimuri de curgere, similare cu cele de la lichide newtoniene (regim laminar cu valuri și regim turbulent).

Numărul $\mathcal{R}e_{cr}$ de separare a regimurilor de curgere variază funcție de gradul de comportare nenewtoniană ; cu cît comportarea lichidului are un caracter mai nenewtonian cu atît $\mathcal{R}e_{cr}$ este mai mic.

Variația lui $\mathcal{R}e_{cr}$ funcție de gradul de comportare nenewtoniană (indicele de curgere din legea puterii a lui Ostwald–de Waele) scoate în evidență domeniul comportării nenewtoniene pur pseudoplastică.

Relația lui Tyler [9] redă cel mai bine valoarea numărului Reynolds critic pentru lichide nenewtoniene pseudoplastice.

Primită la 17 septembrie 1976

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de inginerie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Fulford D. G., *Advances in Chemical Enginering.* Vol. 5, 1964.
2. Wasan M. A., Lynch K. J. C., Scrinivasan N., A.I.Ch.E.J., 18, 928 (1972).
3. Bilgen E, Boulos R., The Canadian J. of Chem. Eng., 51, 405 (1973).
4. Poppel Em., *Reologie și procese electrocinetice în tehnologia hîrtiei.* Inst. polit., Iași, 1972, 77.
5. Metzner A. B., Reed C. J., A.I.Ch.E.J., 1, 434 (1955).
6. Iosioka N., Adati K., Iosikava S., Kagaku Kogahu, 34, 1169 (1970).
7. Tudose R., Ibănescu I., *Modele de comportare reologică pentru lichide nenewtoniene,* „Prima conferință de transfer de căldură", Iași, R. S. România, 1, 439 (1973),
8. Sylvester N., Tyler J., Skelland A., The Canadian J. of Chem. Eng., 51. 418 (1973).

9. Tyler J. S., Ph. D. Thesis (1971), citat după [8].
10. Tudose R., Ibănescu I., Rev. de Chimie, **25**, 512 (1974).
11. Brauer H., V.D.I. Forschungsh., 457 (1956).
12. Săveanu T., Ibănescu I., Vasiliu M., Rev. de chimie, **13**, 589 (1962).

HYDRODINAMICS OF NON-NEWTONIAN LIQUID THIN FILMS
II. Flow Regimes

(Summary)

Flow regimes are investigated for a thin film of non-newtonian in wave flow on a vertical plate.

The variation of the film thickness within the waveless zone of the wave flow as a function of $\mathcal{R}e$ number was followed. The experimental results show the film thickness within the waveless zone to change sharply at a certain value of the $\mathcal{R}e$ number. This modification of the slope at the line of film thickness variation within the waveless zone involves the change of the flow regime within wave flow zone.

The critical $\mathcal{R}e$ value, $\mathcal{R}e_{cr}$, varies as a function of the flow index (n) in Ostwald—de Waele equation. Thus for $n = 0.975$, $\mathcal{R}e_{cr} = 230$ and for $n = 0.800$, $\mathcal{R}e_{cr} = 5$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 542.947.3

FOLOSIREA METODEI REPREZENTĂRII FUNCȚIEI PENTRU ANALIZA ECHILIBRULUI OXIDĂRII CATALITICE A SO_2

DE

I. BALASANIAN și C. CALISTRU

1. Introducere

Într-o lucrare precedentă [1] s-au tratat aspectele legate de stabilirea modelului matematic al desfășurării procesului de oxidare catalitică a SO_2 la echilibru și de rezolvarea acestuia pe calculator folosind metoda aproximațiilor succesive.

În cele ce urmează se analizează folosirea metodei reprezentării funcției, pentru analiza pe calculator a desfășurării la echilibru a procesului oxidării catalitice a SO_2. În acest scop, pe baza modelului matematic al procesului la echilibru, s-a stabilit schema logică de rezolvare, s-a estimat valoarea criteriului de convergență astfel ca soluția să fie cu patru cifre exacte și s-au precizat domeniile de utilizare ale relațiilor dependenței de temperatură a constantei de echilibru.

2. Algoritmul metodei reprezentării funcției

Metoda reprezentării funcției este o metodă de convergență lentă. Principiul metodei [2] constă în a calcula $F(\eta^e) = 0$, pentru valori succesive ale lui η^e, pînă apare o schimbare de semn în valoarea funcției, fapt ce indică prezența unei rădăcini reale. Se revine la ultima valoare a lui η, anterioară schimbării de semn, se micșorează pasul de incrementare și se repetă calculul pînă la o nouă schimbare de semn. În continuare se aleg valori din ce în ce mai mici ale pasului în funcție de precizia cerută.

Doarece interesează numai rădăcina reală, pozitivă și subunitară, rezolvarea se poate efectua folosind forma explicită sau implicită a modelului matematic al procesului la echilibru.

Folosirea formei implicite a modelului matematic al procesului la echilibru necesită definirea unei funcții :

$$F_1(\eta) = \eta_c - \eta_a,$$

schimbarea de semn a acestei funcții indicînd prezența rădăcinii.

Schema logică de rezolvare, folosind metoda reprezentării funcției, este redată în fig. 1.

3. Stabilirea condițiilor de rezolvare pe calculator

Problemele care se pun constau din estimarea valorii criteriului de convergență (ε), stabilirea valorii de plecare a aproximării soluției (η_{ai}), valorii pasului de incrementare ($\Delta\eta$) și alegerea corespunzătoare a ecuației dependenței de temperatură a constantei de echilibru, astfel ca soluția să fie cu patru cifre exacte și să prezinte o abatere minimă față de valorile din literatură.

Alegerea valorii de plecare a aproximării soluției și valorii pasului de incrementare se poate realiza conform schemei logice din fig. 1, în două variante. Varianta *a* necesită foarte mulți pași de iterare în comparație cu varianta *b*, ceea ce rezultă și din tabelul 1. Din aceste motive s-a ales varianta *b*, pentru determinarea valorii de plecare a aproximării soluției și valorii pasului.

Tabelul 1

Stabilirea variantei de apreciere a valorii de plecare a aproximării soluției și a valorii pasului ($\varepsilon = 10^{-4}$, $x^0_{SO_3} = 0{,}07$, $x^0_{O_2} = 0{,}11$)

t °C	Numărul de iterații		t °C	Numărul de iterații	
	varianta *a*	varianta *b*		varianta *a*	varianta *b*
400	24	2	520	21	4
420	28	2	540	24	8
440	30	2	560	19	4
460	28	4	580	26	9
480	23	6	600	18	6
500	20	9			

Pentru stabilirea valorii criteriului de convergență, ε, s-a calculat gradul de transformare la echilibru, pentru diferite valori ale acestuia, valorile constantei de echilibru fiind luate din literatură [3]. Rezultatele sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

Stabilirea valorii criteriului de convergență, ($x^0_{SO_3} = 0{,}07$, $x^0_{O_2} = 0{,}11$)

t °C	K_p atm$^{-0,5}$	$\varepsilon = 10^{-2}$		$\varepsilon = 10^{-3}$		$\varepsilon = 10^{-4}$		$\varepsilon = 10^{-5}$		η^e literatură [3]
		nr. iterații	η^e	nr. iterații	η^e	nr. iterații	η^e	nr. iterații	η^e	
400	442,9	1	0,9919797	1	0,9919797	2	0,9919799	2	0,9919799	0,9920
420	271,5	1	0,9869958	1	0,9869958	2	0,9869963	3	0,9869963	0,9870
440	171,3	1	0,9795762	1	0,9795762	2	0,9795774	4	0,9795772	0,9796
460	110,8	1	0,9688411	1	0,9688411	4	0,9688432	5	0,9688429	0,9689
480	73,47	1	0,9538808	1	0,9538808	6	0,9538841	7	0,9538834	0,9539
500	49,78	1	0,9336593	1	0,9336593	9	0,9336619	16	0,9336611	0,9337
520	34,42	1	0,9072807	1	0,9072807	4	0,9072759	4	0,9072759	0,9073
540	24,25	1	0,8740875	2	0,8740468	8	0,8740631	8	0,8740631	0,8741
560	17.39	1	0,8338844	2	0,8338205	4	0,8338141	11	0,8338161	0,8338
580	12,67	1	0,7869073	6	0,7867871	9	0,7867594	13	0,7867592	0,7868
600	9,357	1	0,7341599	3	0,7339132	6	0,7338885	14	0,7338909	0,7339

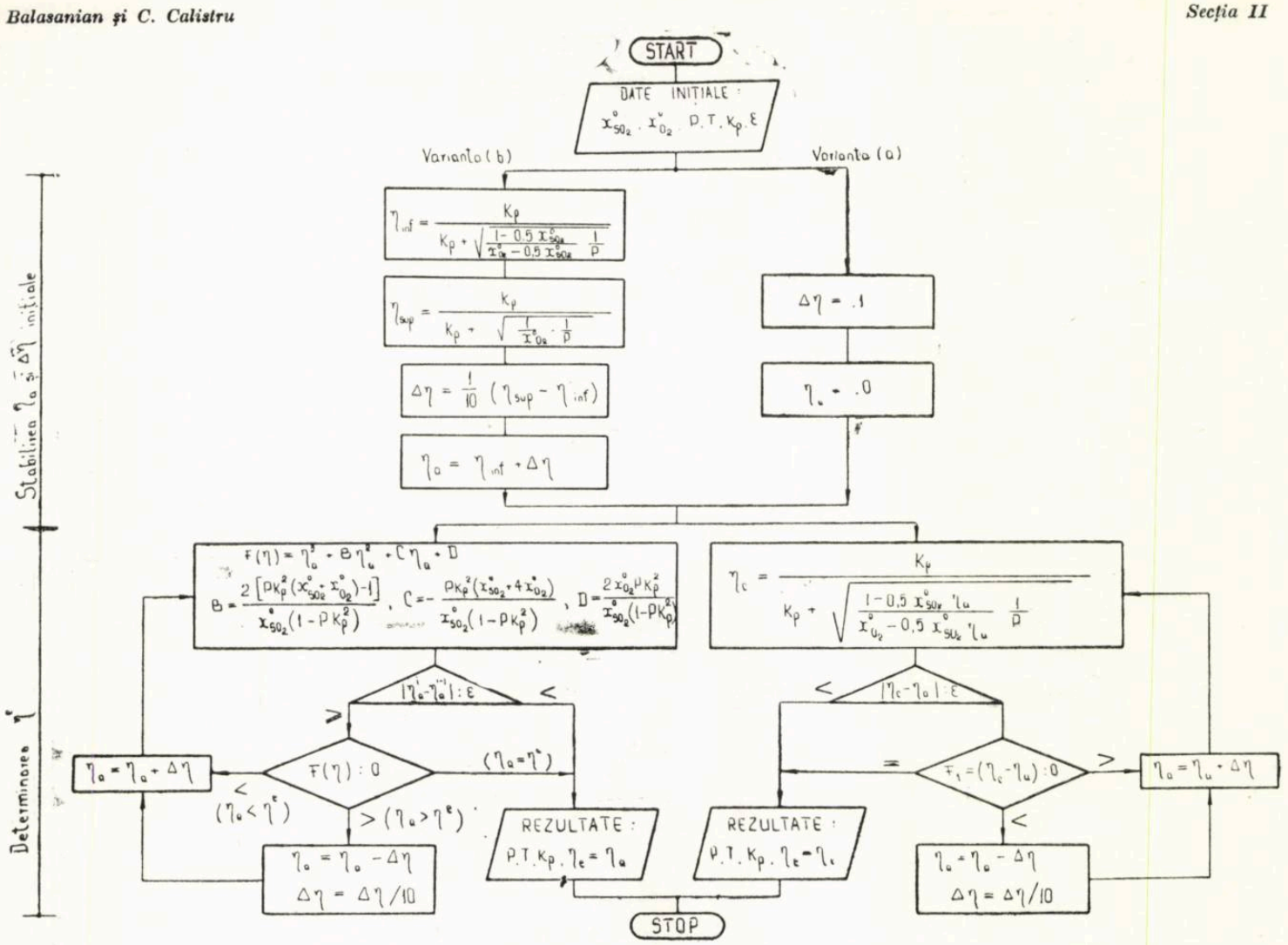


Fig. 1. — Schema logică pentru determinarea gradului de transformare la echilibru folosind metoda reprezentării funcţiei.

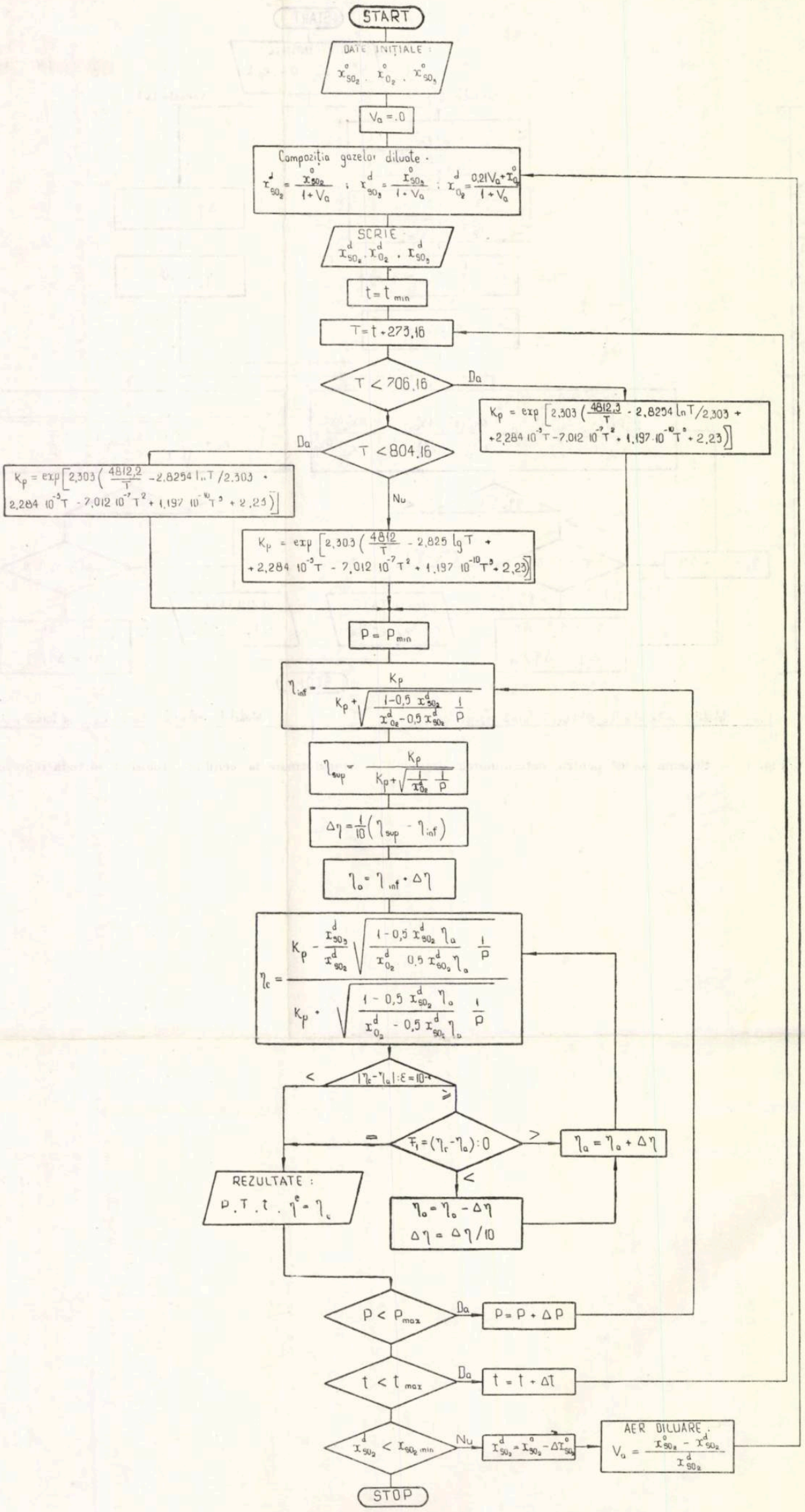


Fig. 2. — Schema logică de rezolvare a modelului matematic al procesului la echilibru folosind metoda reprezentării funcției, pentru studiul dependenței η^e de compoziție, temperatură și presiune.

Compararea valorilor obținute cu cele indicate în literatură, pentru gradul de transformare la echilibru [3], arată că pentru $\varepsilon = 10^{-4}$ se obțin soluții cu patru cifre exacte în bună concordanță cu cele indicate în literatură, pentru întregul interval de temperaturi.

Pentru a stabili domeniile de utilizare a relațiilor dependenței de temperatură a constantei de echilibru s-a calculat gradul de transformare la echilibru folosind ecuațiile cu cea mai bună aproximare a constantei de echilibru [1], redate în tabelul 3 și considerînd $\varepsilon = 10^{-4}$.

Tabelul 3

Ecuațiile dependenței de temperatură a constantei de echilibru

Nr. ecuației	Forma ecuației scrisă pentru calculator
(1)	$K_p = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4\,812{,}3}{T} - 2{,}8254 \ln T/2{,}303 + 2{,}284 \cdot 10^{-3}T - 7{,}012 \cdot 10^{-7}T^2 + 1{,}197 \cdot 10^{-10}T^3 + 2{,}23\right)\right]$
(2)	$K_p = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4\,812{,}2}{T} - 2{,}8254 \ln T/2{,}303 + 2{,}284 \cdot 10^{-3}T - 7{,}012 \cdot 10^{-7}T^2 + 1{,}197 \cdot 10^{-10}T^3 + 2{,}23\right)\right]$
(3)	$K_p = \exp\left[2{,}303\left(\frac{4\,812}{T} - 2{,}825 \lg T + 2{,}284 \cdot 10^{-3}T - 7{,}012 \cdot 10^{-7}T^2 + 1{,}197 \cdot 10^{-10}T^3 + 2{,}23\right)\right]$

Rezultatele calculului, comparate cu valorile din literatură, au permis să se stabilească domeniile de utilizare a ecuațiilor pentru constanta de echilibru :

$400° \leqslant t \leqslant 432°C$ — ecuația (1) ; $432° < t \leqslant 530°C$ — ecuația (2) ;
$530° < t \leqslant 600°C$ — ecuația (3),

ecuațiile (1) ... (3) fiind cele redate în tabelul 3.

În aceste condiții schema logică necesară rezolvării modelului matematic al desfășurării la echilibru pentru procesul de oxidare catalitică a SO_2, în vederea studiului variației gradului de transformare la echilibru funcție de compoziția masei de reacție, temperatură și presiune — utilizînd metoda reprezentării funcției și forma implicită a modelului matematic al procesului la echilibru — capătă forma din fig. 2.

Pentru modificarea compoziției inițiale s-a considerat că diluarea gazelor sulfuroase se realizează cu aer, iar debitul de gaze sulfuroase inițiale supuse diluării s-a ales 1 m^3 N/h.

4. Concluzii

1° S-au analizat aspectele legate de folosirea metodei reprezentări funcției pentru analiza pe calculator a desfășurării la echilibru a procesului oxidării catalitice a bioxidului de sulf.

2° S-au analizat alegerea valorii de plecare a aproximării soluției și valorii pasului de incrementare.

3° S-au stabilit valoarea criteriului de convergență și domeniile de utilizare a relațiilor dependenței de temperatură a constantei de echilibru.

4° S-a întocmit schema logică pentru rezolvarea modelului matematic al desfășurării procesului la echilibru folosind metoda reprezentării funcției și forma implicită a modelului matematic al procesului la echilibru.

Notații

$x^0_{SO_2}$, x_{SO_2}, $x^d_{SO_2}$ — fracția molară a SO_2, inițială, la un moment oarecare și în urma diluării cu aer;

$x^0_{O_2}$, x_{O_2}, $x^d_{O_2}$ — fracția molară a O_2, inițială, la un moment carecare și în urma diluării cu aer;

$x^0_{SO_3}$, x_{SO_3}, $x^d_{SO_3}$ — fracția molară a SO_3, inițială, la un moment oarecare și în urma diluării cu aer;

K_p — constanta echilibrului termodinamic, [$atm^{-0,5}$];

T — temperatura, [°K];

t — temperatura, [°C];

P — presiunea, [atm];

V_a — debitul de aer pentru diluarea gazelor sulfuroase, [m^3N/h];

ε — criteriul de convergență;

η, η_{SO_2} — gradul de transformare al bioxidului de sulf;

η^e — gradul de transformare al SO_2 la echilibru;

η_c — gradul de transformare al SO_2 calculat;

η_a — gradul de transformare al SO_2 admis;

η_{ai} — valoarea gradului de transformare a SO_2 admis inițial ca punct de plecare a aproximării soluției;

η_{inf}, η_{sup} — limita inferioară, respectiv supericară a intervalului în care se află situată soluția;

$\Delta\eta$ — pasul de incrementare.

Primită la 7 mai 1977

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologie chimică anorganică și materiale de construcții

BIBLIOGRAFIE

1. Balasanian I., Calistru C., Grigoriu I., Rev. de Chimie, **27**, *9*, 763 (1976).
2. Dancea I., *Programarea calculatoarelor numerice pentru rezolvarea problemelor cu caracter tehnic și de cercetare științifică*. Editura Dacia, Cluj, 1973, 47.
3. Слинько М. Г., Бесков В. С., Хим. Пром., *12*, 826 (1961).

L'EMPLOI DE LA MÉTHODE DE LA REPRÉSENTATION DE LA FONCTION POUR L'ANALYSE DE L'ÉQUILIBRE DE L'OXYDATION CATALYTHIQUE DE SO_2

(Résumé)

On analyse l'emploi de la méthode de la représentation de la fonction pour l'analyse, à l'aide d'un ordinateur, du développement à l'équilibre du processus d'oxydation catalythique de SO_2.

On a établi le schéma logique, on a estimé la valeur du critère de convergence et les domaines d'utilisation des relations de dépendence de la température pour la constante d'équilibre d'une telle manière que la solution soit obtenue avec quatre chiffres exactes.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII). Fasc. 1—2, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 620.197.6

POSIBILITĂȚI DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ A MATERIALELOR METALICE EXPLOATATE ÎN ATMOSFERĂ

DE

I. ANTONESCU, VIORICA NICU, AL. TOFAN și ȘT. IVĂȘCANU

1. Introducere

Realizarea unei protecții anticorozive sigure și de lungă durată a construcțiilor metalice și a utilajelor exploatate în diverse medii agresive constituie una din problemele de mare importanță ale industriei.

Este cunoscut faptul că acoperirile cu lacuri sau vopsele reprezintă o metodă veche și eficientă de protecție. Gama materialelor de acoperire din această categorie este în continuă creștere și, ca urmare, apar posibilități noi și variate de protecție față de agenții agresivi dintre cei mai diverși.

Pentru stabilirea mecanismului prin care peliculele de vopsea protejează metalul contra acțiunii corozive a diferitelor medii s-au efectuat numeroase cercetări [1], [2]. Rezultatele obținute, uneori contradictorii, au permis o apreciere a fenomenelor ce au loc la interfața peliculă — mediu agresiv și peliculă — metal, ca și a fenomenelor de transfer prin peliculă. Pelicula de vopsea trebuie considerată nu doar ca o barieră pur mecanică între metal și mediu agresiv, ci, în special, este necesar să se ia în considerație micșorarea vitezelor reacțiilor electrochimice de coroziune a metalului prin limitarea accesului depolarizanților și ionilor către suprafața metalică.

Degradarea metalelor acoperite cu vopsea, având la bază diferite mecanisme [3], este rezultatul interacțiunii complexe între toate componentele sistemului de coroziune.

2. Sisteme de acoperire experimentate

Printre materialele de acoperire frecvent utilizate în protecția anticorozivă a suprafețelor metalice se numără miniul de plumb și clorcauciucul. Aceste materiale prezintă însă o rezistență mai mică la acțiunea unor agenți corozivi din zonele industriale, în special bioxidul de sulf.

Pentru protecția anticorozivă a unor piese metalice utilizate la transportul energiei electrice (LEA) s-a încercat acoperirea cu unsori siliconice, având în vedere anumite proprietăți ale acestora (hidrofobicitate, rezistență

chimică). Unsoarea siliconică este însă ușor îndepărtată de pe suprafața metalică.

Îmbinînd proprietățile miniului de plumb și ale clorcauciucului cu cele ale unsorilor siliconice, prin dozarea lor în amestecuri bine precizate, este posibil să se obțină pelicule cu proprietăți modificate în comparație cu ale peliculelor din miniu de plumb și clorcauciuc. Astfel, prin pătrunderea în porii vopselei de bază a unsorii siliconice crește uniformitatea peliculei ca și rezistența ei la acțiunea apei, ca urmare a proprietăților sale hidrofobe. De asemenea, se îmbunătățește rezistența chimică a peliculei la acțiunea agenților corozivi, iar aderența vopselei la suprafața metalică crește.

În acest sens s-au experimentat la scară de laborator următoarele rețete de vopsele :

A. Miniu de plumb.
A1. Miniu de plumb + 5% unsoare siliconică.
A2. Miniu de plumb + 10% unsoare siliconică.
A3. Miniu de plumb + 20% unsoare siliconică.
B. Clorcauciuc.
B1. Clorcauciuc + 5% unsoare siliconică.
B2. Clorcauciuc + 10% unsoare siliconică.
B3. Clorcauciuc + 20% unsoare siliconică.
B4. Clorcauciuc + 15% miniu de plumb (praf) + + 7% unsoare siliconică.
B5. Clorcauciuc + 30% miniu de plumb (praf) + + 6% unsoare siliconică.

3. Aprecierea eficacității protecției anticorozive a sistemelor de acoperire experimentate

Datorită complexității acțiunii protectoare a straturilor de vopsele aplicate pe suprafețe metalice, metodele de evaluare a eficacității acestora sînt foarte diverse (electrice, gravimetrice, fizico-mecanice etc.).

În cazurile cercetate s-au folosit mai multe metode, comparîndu-se apoi rezultatele obținute. Plăcile metalice pentru acoperire au fost confecționate din tablă de oțel TDA STAS 1 988-65, iar acoperirea s-a realizat conform STAS 2 850-65.

Un prim mod de apreciere a calității peliculei a constat din compararea fotografiilor obținute la microscop. Astfel acestea au arătat o omogenitate superioară a peliculelor obținute din miniu de plumb sau clorcauciuc cu adaos de unsoare siliconică în comparație cu cele realizate din componente simple.

Al doilea mod de apreciere a constat din compararea rezistenței electrice a peliculelor la acțiunea unor agenți agresivi [5] ; s-au utilizat ca agenți agresivi soluții apoase de sulfit de sodiu și sulfat de sodiu 10‰.

Acțiunea corozivă a soluțiilor specificate s-a apreciat din variația în timp a potențialului față de electrodul de calomel. Rezultatele obținute sînt prezentate în graficele din fig. 1 și 2.

Din fig. 1 se remarcă o rezistență superioară a vopselelor cu adaos de unsoare siliconică față de pelicula obținută din miniu de plumb simplu. Urmărind comparativ cele trei pelicule obținute (rețetele A1, A2, **A3) nu**

se poate observa o directă proporționalitate între conținutul de unsoare siliconică și rezistența chimică, comportarea peliculelor fiind destul de apropiată.

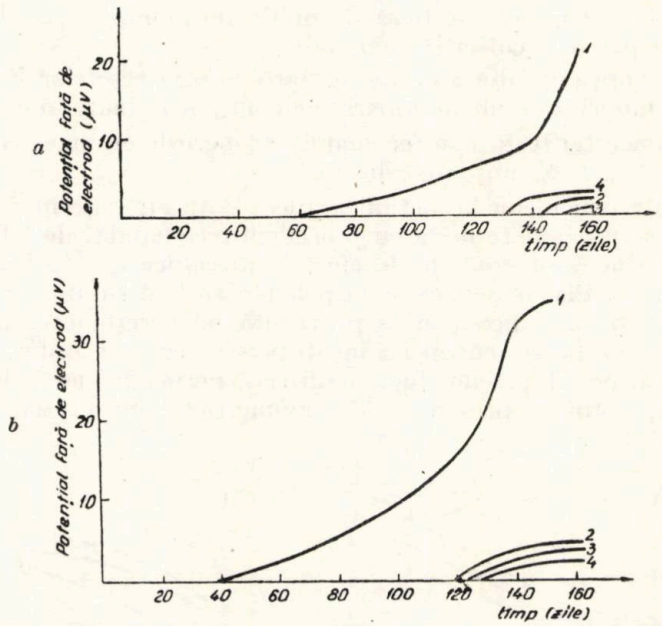


Fig. 1. — Variația în timp a potențialului față de electrodul de calomel a peliculelor din vopsele pe bază de miniu de plumb: *a* — mediu agresiv, soluție Na_2SO_3 $10^0/_{00}$, *b* — mediu agresiv, soluție Na_2SO_4 $10^0/_{00}$; *1* — rețeta A, *2* — rețeta A1, *3* — rețeta A2, *4* — rețeta A3.

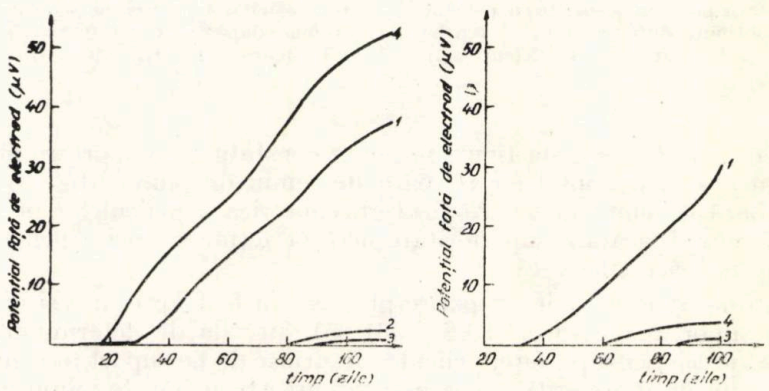


Fig. 2. — Variația în timp a potențialului față de electrodul de calomel a peliculelor obținute din vopsele pe bază de clorcauciuc: *a* — mediu agresiv, soluție Na_2SO_3 $10^0/_{00}$, *b* — mediu agresiv, soluție Na_2SO_4 $10^0/_{00}$; *1* — rețeta B, *2* — rețeta B1, *3* — rețeta B2, *4* — rețeta B3.

Din fig. 2 se observă calitatea superioară a peliculelor din clorcauciuc cu 5% și 10% unsoare siliconică față de pelicula din clorcauciuc simplu. O comportare curioasă prezintă pelicula din clorcauciuc cu 20% unsoare siliconică, aceasta probabil datorită unui grad insuficient de omogenizare. În comparație cu vopselele pe bază de miniu de plumb vopselele pe bază de clorcauciuc par a fi calitativ mai slabe.

Peliculele obținute din amestec ternar conform rețetelor B4 și B5 au prezentat o comportare mult inferioară încît nu pot fi luate în considerație.

În urma acestei testări se recomandă acoperirile cu amestec de miniu de plumb cu 5 ... 10% unsoare siliconică.

Rezistența peliculelor la acțiunea apei — un alt criteriu de apreciere a calității — se poate determina cu procedeul recomandat de STAS 2 313-70. Pentru a ține însă cont și de efectele mecanice ale apei s-a utilizat o metodă proprie. Plăcile acoperite cu pelicule au fost supuse acțiunii unui jet de apă într-o cutie hexagonală prevăzută pe pereții laterali cu șase lăcașuri pentru probe și central cu un dispozitiv cu șase orificii prin care apa țîșnește, atingînd plăcile după o direcție perpendiculară. Rezultatele experimentale, obținute prin metode gravimetrice, sînt prezentate în fig. 3 și 4.

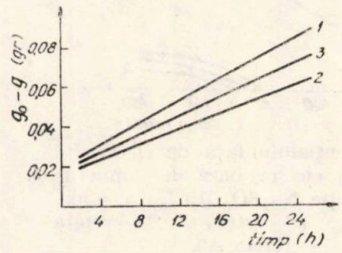


Fig. 3. — Scăderea în timp a greutății plăcilor acoperite cu pelicule obținute după rețetele : A (curba *1*), A1 (curba *2*) și A2 (curba *3*).

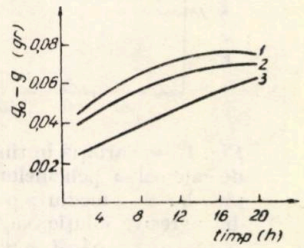


Fig. 4. — Scăderea în timp a greutății plăcilor acoperite cu pelicule obținute după rețetele: B (curba *1*) B1 (curba *2*) și B2 (curba *3*).

Comparînd cele două figuri se poate constata o comportare mai bună la acțiunea apei a vopselelor pe bază de miniu de plumb (fig. 3) față de cele pe bază de clorcauciuc. Analiza gravimetrică a peliculelor pe bază de miniu de plumb arată o superioritate netă la acțiunea apei a peliculelor cu adaos de unsoare siliconică.

În final sistemele de acoperire propuse au fost apreciate și după aderența la suportul metalic (STAS 3 661-65). Metoda de determinare se bazează pe aprecierea suprafeței peliculei desprinse de pe suport în urma tăierii acesteia sub formă de grilă. Dacă în cazul amestecurilor de miniu de plumb cu 5% și 10% unsoare siliconică cifra de aderență a crescut cu o unitate față de cazul în care se utilizează miniu de plumb simplu, în cazul amestecurilor de clorcauciuc cu 5% și 10% unsoare siliconică cifra de aderență a scăzut în aceeași măsură față de clorcauciucul simplu.

4. Concluzii

S-a experimentat posibilitatea de utilizare a unor amestecuri vopsea — unsoare siliconică la protecţia anticorozivă a suprafeţelor metalice.

Pe baza datelor experimentale obţinute s-a stabilit că proprietăţi deosebite, din punct de vedere al protecţiei anticorozive, prezintă amestecurile de miniu de plumb cu 5% ... 10% unsoare siliconică.

Acoperirile obţinute se caracterizează prin unele proprietăţi care le fac superioare din punct de vedere al rezistenţei faţă de agenţii corozivi.

Primită la 16 iulie 1976

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de inginerie chimică
şi
Catedra de tehnologia substanţelor anorganice
şi a materialelor de construcţii

BIBLIOGRAFIE

1. Lescenco G., Pârligras E. C., Revista de coroziune, *1*, 28 (1971).
2. Ivăşcanu Şt., *Curs de coroziune şi protecţie anticorozivă*. Inst. polit., Iaşi, 1975.
3. Ivăşcanu Şt. ş.a., Electrotehnică, Automatică şi electronică, **22**, *7-8*, 240 (1974).
4. Lescenco G., Pârligras E. C., Revista de chimie, **25**, *2*, 142 (1974).
5. Ivăşcanu Şt., Antonescu I., Tofan Al., Revista de chimie, **26**, *11*, 943 (1975).

CORROSION PROTECTION POSSIBILITIES OF METALLIC MATERIALS EXPLOITED IN ATMOSPHERE

(Summary)

It is studied the improvement of coating quality with paint of minium and chlorinated rubber by silicone grease addition. Silicone grease improve chemical resistance and the action to water of films. Protection efficiency appreciation is made by gravimetric and electric methods. The best behaviour presents the films made from minium with 5% ... 10 % silicone grease addition.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 661.183.6; 542.951; 547.533

ALCHILAREA TOLUENULUI CU METANOL PE ZEOLIȚI SINTETICI

I. CALCULUL FUNCȚIILOR DE REACTIVITATE

DE

N. NAUM, GH. SURPĂȚEANU, V. ABABI și FLORIN VITAN

1. Introducere

Introducerea unui substituent în molecula unui derivat monosubstituit al benzenului depinde de natura primului substituent. Astfel, în cazul alchilării toluenului, grupa metil poate fi orientată fie în poziția *orto* fie în poziția *para*. Orientarea celui de al doilea substituent, în mod selectiv, în una din cele două poziții, poate fi realizată folosind catalizatori adecvați. La alchilarea toluenului cu metanol și formaldehidă pe zeoliți alcalini, numai zeolitul cu Li a condus la formarea de *o*-, *m*-, *p*-xileni [1], formaldehida dovedindu-se a fi un agent de alchilare mai activ decît metanolul. Întrucît în timpul alchilării s-a format de asemenea stiren și etilbenzen, rezultă că chimismul procesului depinde de aciditatea sau bazicitatea catalizatorului respectiv.

De asemenea, apa care apare în reacție poate modifica aciditatea inițială a zeolitului. Cercetarea spectrelor în IR a zeoliților alcalini tratați cu piridină [2], [3] nu a indicat prezența centrilor activi de tip L e w i s și B r ö n s t e d. Alți autori [4], [5] au pus în evidență prezența grupelor OH, acide, pe suprafața zeolitului LiY și au considerat că aciditatea acestor zeoliți alcalini este datorată cationilor polivalenți prezenți sub formă de impurități.

Întrucît catalizatorii cu caracter puternic acid favorizează orientarea celui de-al doilea substituent în mod selectiv spre poziția *para* [6], se efectuează, în cele de mai jos, un studiu teoretic care cuprinde două etape: calculul funcțiilor de reactivitate și calculul funcțiilor la echilibru, printr-un studiu termodinamic.

2. Calculul funcțiilor de reactivitate

Admițînd că reacția dintre toluen și metanol în prezența catalizatorilor zeolitici cu caracter puternic acid are loc după mecanismul general al substituției electrofile în serie aromatică, se pot calcula funcțiile de reactivitate ΔE_{tot}. (schimbarea totală în energie produsă de formarea parțială a unei legături) după modelul ecuațiilor G.P. (teoria perturbațiilor generalizată.)

În acest scop s-au calculat, cu ajutorul metodei CNDO/2 [7], coeficienții orbitalilor atomici din orbitalii moleculari și energiile orbitalilor moleculari pentru molecula de toluen și cationul metil (CH_3^+). Programul CNDO/2 utilizat este descris în lucrarea [7] iar calculele au fost efectuate pe un calculator Felix C-256.

Molecula de toluen a fost considerată plană la nivelul ciclului benzenic, iar carbonul grupei metil a fost considerat coplanar cu ciclul benzenic.

Distanțele C — C din ciclul benzenic sînt de 1,39 Å iar toate legăturile C — H au fost considerate de 1,11 Å. Legătura C — C exociclică a fost evaluată la 1,52 Å. Coordonatele atomilor de hidrogen din grupa metil s-au calculat pentru configurația tetraedrică a atomului de carbon de care sînt legați. Valențele atomilor de carbon aromatici au fost considerate ca distribuindu-se în plan cu unghiuri de 120° între ele, iar valențele carbonului grupei metil fac unghiuri de 109°28′.

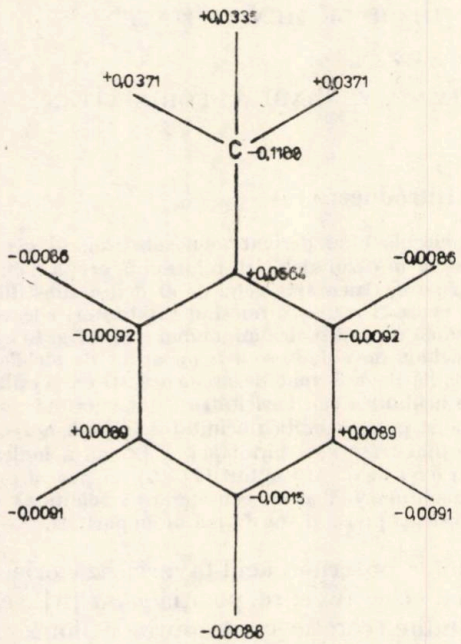


Fig. 1. — Sarcinile totale în molecula de toluen.

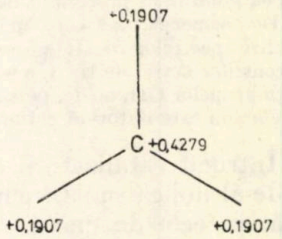


Fig. 2. — Sarcinile totale în cationul metil.

De asemenea, cationul grupei metil a fost considerat în plan, unghiurile de valență de 120° și distanțele C — H de 1,11 Å. Pe baza acestor considerații s-au calculat prin metoda CNDO/2 sarcinile totale pentru toluen și cationul metil. Valorile acestora sînt prezentate în fig. 1 și 2. Din aceste figuri se observă că pozițiile *orto* și *para* sînt mai susceptibile de atac electrofil decît poziția *meta*; dintre pozițiile *orto* și *para*, prima poziție ar fi mai reactivă.

În tabelul 1 sînt redate sarcinile totale și C^2_{HOMO} (coeficienții ultimului orbital dublu ocupat). Se observă că valorile mici ale coeficienților sînt nesemnificative pentru a clarifica ordinea reactivității acestor poziții într-o reacție orbital controlată.

Tabelul 1

Sarcinile totale și C^2_{HOMO} *pentru C din pozițiile o-, m-, p- din toluen*

Atomul	Sarcina	C^2_{HOMO}
C_{orto}	— 0,0092	0,00034
C_{meta}	+ 0,0089	0,00047
C_{para}	— 0,0015	0,0

Considerînd interacțiunea dintre cationul metil și toluen de tipul donor — acceptor, ecuația G.P. pentru astfel de interacțiuni are forma [8], [9]:

$$\Delta E_{total} = \underbrace{-\frac{q_s q_t}{R_{st}\varepsilon}}_{\text{termen electrostatic}} + \underbrace{2\sum_{\substack{m \text{ orbitali dublu ocupați ai moleculei } S}} \sum_{\substack{n \text{ orbitali neocupați ai moleculei } T}} \frac{(C_s^m C_t^n \Delta\beta_{st})^2}{E_m^* - E_n^*}}_{\text{termen covalent}},$$

unde ΔE_{total} reprezintă variația energiei, consecința formării parțiale a unei legături între un atom s al unei molecule donor de electroni S și un atom t al unei molecule acceptoare de electroni T, într-un solvent de constantă dielectrică ε_i; q_s și q_t — sarcinile totale ale atomilor s și t din moleculele izolate; R_{st} — distanța dintre cei doi atomi s și t în starea de tranziție; C_s^m — coeficienții orbitalilor atomici ai atomului s din diverșii orbitali moleculari m, ai moleculei S; C_t^n — coeficienții orbitalilor atomici ai atomului t din diverșii orbitali moleculari n ai moleculei T; $\Delta\beta_{st}$ — schimbul din integrala de rezonanță dintre orbitalii care interacționează, ai atomilor s și t, la distanța R_{st}; E_m^* și E_n^* — cantități legate de energia diverșilor orbitali moleculari m și n ai moleculelor izolate S și T în mediul în care s-a realizat reacția. În calculele efectuate s-au înlocuit energiile E_m^* și E_n^* prin energiile respective ale orbitalilor moleculari E_m și E_n. Constanta ε a fost considerată egală cu 1 iar distanța R_{st} luată în calcul a fost de 2,28 Å. Întrucît toate interacțiunile au loc între atomi de carbon, s-a admis $\Delta\beta_{C_{orto}, C^+_{(CH_3)}} = \Delta\beta_{C_{meta}, C^+_{(CH_3)}} = \Delta\beta_{C_{para}, C^+_{(CH_3)}} = \Delta\beta$, fără a introduce erori inacceptabile.

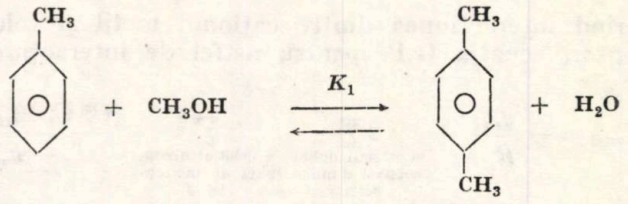
În tabelul 2 sînt redate valorile termenilor electrostatici și covalenți pentru cele trei interacțiuni posibile.

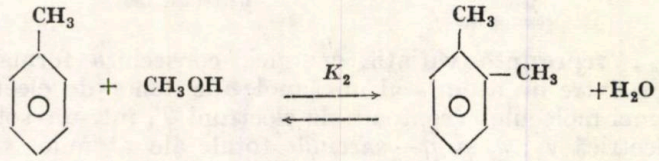
Tabelul 2

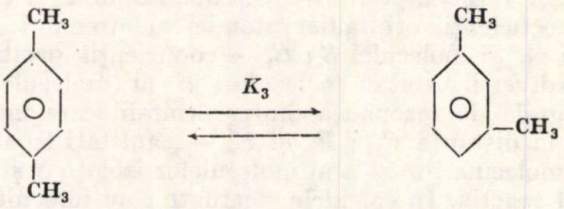
Valorile termenilor electrostatici și covalenți din ecuația G.P.

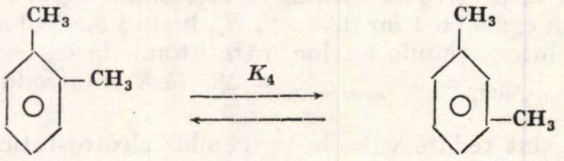
Interacțiunea	Termen electrostatic	Termen covalent
$C_{orto} - C_{(CH_3^+)}$	+ 0,00172	4,17415
$C_{meta} - C_{(CH_3^+)}$	— 0,00167	3,73500
$C_{para} - C_{(CH_3^+)}$	+ 0,00028	4,51043

Din tabelul 2 se observă că în baza valorilor termenilor electrostatici interacțiunea $C_{meta} - C_{(CH_3^+)}$ este defavorizată (semn negativ). Valorile termenilor covalenți indică faptul că interacțiunea $C_{para} - C_{(CH_3^+)}$ este cea mai favorizată, iar valorile termenilor electrostatici, că interacțiunea $C_{meta} - C_{(CH_3^+)}$ este defavorizată și ultima clasată după valoarea termenului covalent. Deci pozițiile *orto* și *para* vor suferi alchilarea directă iar izomerul *meta* se obține prin reacția de izomerizare. Ținînd cont de cele arătate mai sus rezultă că la alchilarea toluenului cu metanol pot fi considerate, în principal, următoarele reacții :

(1) 

(2) 

(3) 

(4) 

Într-o lucrare viitoare se va completa acest studiu cu considerații termodinamice asupra reacției de alchilare a toluenului cu metanol.

3. Concluzii

Calculul funcțiilor de reactivitate în reacția de alchilare a toluenului cu metanol a condus la următoarele concluzii :

1° Prin metoda CNDO/2 s-au calculat sarcinile totale pentru toluen și cationul metil, din care rezultă că pozițiile *orto* și *para* sînt mai susceptibile de atac electrofil decît poziția *meta*.

2° Considerînd toate interacțiunile ca producîndu-se între atomii de carbon și deci

$$\Delta\beta_{C_{orto}, C_{(CH_3^+)}} = \Delta\beta_{C_{meta}, C_{(CH_3^+)}} = \Delta\beta_{C_{para}, C_{(CH_3^+)}} = \Delta\beta,$$

s-au calculat valorile termenilor electrostatici și covalenți pentru cele trei interacțiuni posibile.

3° În reacția de alchilare a toluenului cu metanol, izomerii *orto* și *para* se obțin prin alchilare directă iar izomerul *meta* se obține prin reacția de izomerizare.

4° Pentru reacția de alchilare a toluenului cu metanol s-au luat în considerare un număr de patru reacții.

Primită la 10 ianuarie 1977

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie generală și tehnologică
și
Catedra de inginerie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Rabo J. A., *Zeolite Chemistry and Catalysis.* Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1976.
2. Ward J. W., J. Phys. Chem., **72**, 1211 (1968).
3. Ward J. W., J. Catalysis, **10**, 1 (1968).
4. Habgood H. W., George Z. M., Private communication, 1966.
5. Weisz P. B., J. Catalysis, **1**, 307 (1962).
6. Yashima T., Yamazaki K., Ahmad H., Katsuta M., Hara N., J. Catalysis, **17**, 141 — 156 (1970).
7. Pople J. A., Beveridge D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory.* Mc. Graw-Hill, 1970, 166.
8. Hudson R. F., Klopman G., Tetrahedron Letters, **12**, 1103 (1967).
9. Klopman G., J. Am. Chem. Soc., **90**, 223 (1968).

THE ALKYLATION OF TOLUENE WITH METHANOL ON SYNTHETIC ZEOLITES

I. Computation of Reactivity Functions

(Summary)

The computation of reactivity functions for alkylation reaction of toluene with methanol are given, by using CNDO/2 method.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 66.095.2 ; 547.496.3

DETERMINATION OF THE OPTIMAL PARAMETERS FOR PHOTOCHEMICAL POLYMERIZATION REACTION OF 2.3-DIMETHYL-BUTADIENE-1.3 ADDUCTED IN THIOUREEA

I. MATHEMATICAL MODEL OF THE YIELD IN THE EXPERIMENTAL REGION INVESTIGATED

BY

C. LUCA, ANGELA POPA and FLORIN VITAN

1. Introduction

In the last years, an increasing number of researchers investigate the possibilities to obtain the stereoregular polymers and their characteristics, polymerizing the monomers in included state [1] ... [6], but în majority of cases, the yield of polymerization is low.

The present paper deals with an investigation concerning the dependence of the yield on temperature and irradiation time, for photochemical polymerization reaction of 2.3-dimethylbutadiene-1.3 included in thioureea, according to an experimental program, whose results were processed through the methods of mathematical statistics.

2. Experimental

The experiment has consisted in two steps : preparation of the monomer (2.3-DMB-1.3) and its aducts with thioureea and photochemical polymerization of the monomer in adducted form.

As we already reported [7], the thioureea adducts were prepared by adding 2.3-DMB-1.3 and solution of initiator (peroxide of ditertiarbutyl in methanol) to recrystallized thioureea. The mixture, poured in quartz vessels, was cooled down to −78°C for about 10 min., then brought at temperature of 5°C and kept at this temperature for 5 ... 7 days,

The latter step of the experiments was the UV irradiation of the samples in an adequate equipment with three quartz reactors provided with both vacuum jacket and cooling jacket.

Poly (2.3-DMB-1.3) obtained was separated by dissolving thioureea in fifty-fifty solution of acetone and water, washed with warm water and acetone and dried under vacuum (5...10 Torr) at a temperature between 30° and 40°C.

Chemical analysis, IR and X-ray spectra indicated the formation of a polymer with high degree of crystallinity having about 90% trans-1,4 units and about 10% monocyclic units [7].

3. Processing of the Experimental Data

Determination of the optimal conditions requires to choose the factors which influence mostly the yield of the photochemical polymerization of 2.3-DMB-1.3 and to establish the levels of these factors for which the yield to be maximum.

The investigated system can be considered as a cybernetic system of the „Black box" type in which the inputs are the factors influencing the system and the outputs, the responses of the system.

In our experiment, the chosen factors are temperature (x_1) and irradiation time (x_2) and the optimization parameter is the yield of polymerization reaction (y).

The mathematical model (response surface) for this system has the general form $y = f(x_1, x_2)$, namely the optimization parameter describes a surface with a certain geometrical forma, inside of tridimensional space of the coordinates (x_1, x_2, y). In order to determine the optimal conditions of the polymerization process it is necessary to find the values of factors for which the response surface admits an extreme.

One of the methods utilized for this purpose is that developed by Box and Willson, according to the finding of the optimum, having to steps : a) utilization of one factorial experiment with two levels to determine a linear model, or approximation of one norrow zone of the response surface from a plane (hyperplane, for a number of factors greater than two) and the displacement towards extreme on the direction of its gradient; b) local description of region of the optimum using a nonlinear model and finding the optimal parameters inside this region.

In this paper we realized the former step of this method using a 2^2 factorial program.

During the experiments the ratio, monomer to thioureea and concentration of initiator were kept constant. The variable factors were temperature, [°C], and irradiation time, [hours], symbolized with $\tilde{x}_1$ and $\tilde{x}_2$, respectively.

To perform the 2^2 factorial program we established the experimental region, defined through selecting the basic level and the variation interval of the factors (Table 1).

Table 1

The Basic Level and Variation Interval of the Factors

Factors	Temperature °C	Irradiation time, [h]
Basic level	7.5	33
Variation interval	2.5	7

Usually, values of the factors on the two levels, in the case of an 2^2 factorial experiment are codified by -1 for inferior level and by $+1$ for superior one. Obviously, in these condition the basic level corresponds to zero values of codified variables. Passing from the natural variables to codified ones was made by means of the transformation [8] :

$$x_j = \frac{\tilde{x}_j - x_{j0}}{J_j},$$

where : x_j — codified value of the factor ; $\tilde{x}_j$ — natural value of the factor ; x_{j0} — natural value of the factor on the basic level ; J_j — variation interval of the j factor.

The experimental region being established, then, the values of factors under which the experiments were carried out, as well as the results for each levels combination were summarized in a table in which the rows represents the experiments and the columns represent the different levels of the factors (Table 2).

Table 2

Matrix of the Experimental Program and the Adequativity Testing of the Suggested Model

Run	Temperature		Irradiation time		Optimization parameter		s_i^2	$s_{\{y\}}^2$	Y_i	Δy_i^2
	x_1	$\tilde{x}_1$ °C	$\tilde{x}_2$	$\tilde{x}_2$ hours	repetition exp.	mean value $\bar{y}_i$				
1.	+ 1	10	+ 1	40	21.22 20.26 20.60	20.69	0.263	0.09	20.55	0.0196
2.	— 1	5	+ 1	40	17.67 16.80 17.22	17.23	0.189		17.31	0.0064
3.	— 1	5	— 1	26	15.35 14.80 15.36	15.17	0.102		15.09	0.0064
4.	+ 1	10	— 1	26	18.71 17.83 18.32	18.28	0.194		18.37	0.0081

$$\sum_{i=1}^{4} \Delta y_i^2 = 0.0405$$

The mathematical model suggested for description of the experimental region a plane having the general form :

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 .$$

Processing of the experimental data was made through determination of the regression coefficients b_0, b_1, b_2 and statistical-mathematical testing of adequativity of the suggested model and signification of the regression coefficients.

Also, a statistical analysis of the experimental errors was made, estimated by means of optimization parameter variance $s_{\{y\}}^2$.

The regression coefficients were estimated by the least squares method, obtaining for the response surface the expression :

$$y = 17.84 + 1.64x_1 + 1.11x_2 ,$$

which in natural variables has the form :

$$y = 7.687 + 0.656\tilde{x}_1 + 0.158\tilde{x}_2 .$$

Further on, the variance of optimization parameter was calculated by the help of s_i^2 variances, in each experiment for the three repetitions. The values of these variances are listed in Table 2. The C o c h r a n's test was used for the homogenity testing. Firstly, the ratio :

$$G_{\max} = \frac{s^2_{\max}}{\sum_{i=1}^{4} s_i^2} ,$$

where $s^2_{\max}$ is the highest from the four dispersion s_i^2 , was calculated. Secondly, this ratio was compared with the value of G_T in the table of critical values of C o c h a r n's criterion [9], for the significance level $\alpha = 0.05$ and $f = n - 1 = 2$ degrees of freedom.

It was obtained $G_{\max} = 0.327$ and $G_T = 0.7679$. It can be sean that $G_{\max} < G_T$, therefore the experiments were carried out whith the same precision. Under these conditions, the variance calculation of optimization parameter can be done using the relation :

$$s^2_{\{y\}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \sum_{q=1}^{n} (y_{iq} - \overline{y}_i)^2}{(n-1)N} ,$$

where : N — number of the experiments ; n — number of repetitions of each experiment.

It was obtained $s^2_{\{y\}} = 0.09$, at which corresponds the standard error $s_{\{y\}} = 0.3\%$.

Testing of the adequativity hypothesis was made by means of F i s h e r's text ; for this, the ratio $F = s^2_{ad}/s^2_{\{y\}}$, where s^2_{ad} is the residual variance of adequativity, was calculated. This ratio was compared with critical value, written in tables of F i s h e r's distribution [10].

The experiments being repeated the same number of times, the residual variance of adequativity was computed using the relation :

$$s^2_{ad} = \frac{n \sum_{i=1}^{N} \Delta y_i^2}{f} ,$$

where : $f = N - (k + 1)$, in which k is the number of factors, $\Delta y_i^2 = (\overline{y}_i - Y_i)$, in which $\overline{y}_i$ is the mean value of optimization parameter in the i experiment, and Y_i is the value of optimization parameter in the regression equation. The values obtained for Y_i and Δy_i^2 are written in Table 2.

With these data, for $f = 1$ it was obtained $s^2_{ad} = 0.121$ and $F = 1.344$. These values were compared with F_α from the table of F i s h e r's

distribution for $\alpha = 0.05$, $f_1 = 1$, and $f_2 = 8$. In table, $F_{0.05} = 5.32$, therefore $F < F_{0.05}$. Under these conditions we can consider that the suggested model describes with 95% precision the investigated region.

Further on, in order to establish if modification of parameters influences significantly the value of the optimization parameter, the signification of the coefficients of variables in regression equation was tested, namely, the confidence interval was determined for the regression coefficients $\Delta b_j = \pm ts_{\{bj\}}$, where t is the tabled value of Student's criterion, for the degree of freedom with which $s^2_{\{y\}}$ was calculated and at significance level α, and $s_{\{bj\}}$ is the standard error of the regression coefficients, calculated from the relation :

$$s_{\{bj\}} = \sqrt{s^2_{\{bj\}}} \quad \text{and} \quad s^2_{\{bj\}} = s^2_{\{y\}}/N .$$

It was obtained $s^2_{\{bj\}} = 0.0225$, $s_{\{bj\}} = 0.15$ and $\Delta b_j = \pm 0.345$ respectively (calculated for $t = 2.306$, obtained from the Student's table of t distribution [10] for $\alpha = 0.05$ and $f = 8$).

It can be seen that all coefficients are significant, because their absolute value is greater than the confidence interval.

Examining the regression equation we can conclude that both temperature and irradiation time influence significantly the yield, but the temperature has a greater influence. The positive sign of the regression coefficients show the yield increasing as the temperature and irradiation time increase.

Having the adequate mathematical model, using Box-Willson procedure, the optimum can be reached advancing on gradient direction. Starting from the considerent that the gradient of functioning has the projections on coordinates x_1 and x_2, equal to regression coefficients b_1 and

Table 3

The Experimental Program suggested according to Box – Willson's Method

		$\tilde{x}_1$ °C	$\tilde{x}_2$ hours	
Basic level		7.5	33	
Variation interval		2.5	7	
Inferior level		5	26	
Superior level		10	40	
b_1 and b_2		$b_1 = 1.64$	$b_2 = 1.11$	
bjx variation interval		4.1	7.77	
Magnitude of chosen step		4	7.8	
The experimental program that should be carried out in order, to move towards gradient direction				Y_i
	5	11.5	40.8	21.67
	6	15.5	48.6	25.53
Run	7	19.5	56.4	29.25
	8	23.5	64.2	33.24
	9 etc.	32.5	72.0	40.38

b_2, follows that modifiyng the variables x_j through the steps Δx_j, proportional to regression coefficients, the point describing the conditions of experiment carriyng out will move on the gradient direction. Application of the method are indicated in table 3.

It follows that a new run of experiments for the values of factors indicated in Table 3 must be performed up to optimal region approach.

After the optimal region is reached it is necessary to perform a more complex experiment (with the factors on three or several levels) to allow the establishing of one mathematical model, generaly nonlinear, which describes the response surface in this region and which will lead to optimal values of parameters of investigated reaction.

4. Conclusions

1°. Performing an 2^2 experimental program, the mathematical model $y = 7.687 + 0.656\tilde{x}_1 + 0.158\tilde{x}_2$ was established, for the yield of photochemical polymerization reaction of 2.3-DMB-1.3 adducted in tioureea, at temperature from 5° to 10°C and irradiation period from 26 to 40 hours.

2°. The mathematical model suggested was tested through the statistical-mathematical methods and it was found out that the model is adequate for description of the response surface in terms of the experiment carried out.

3°. Using this model the experimental program that must be performed in order to displace the yield in optimal region, was established.

Received, December 14, 1976

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of General and
Technological Chemistry

REFERENCES

1. White D. M., J. Amer. Chem. Soc., 82, 5678 (1960).
2. Brown J. F., White D. M., J. Ames. Chem. Soc., 82, 5671 (1960).
3. Главати О. Л., Полак Л. С., Нефтехимия, 2, 1318 (1962).
4. Farina M., di Silvestro G., Pedretti M., Frumusa G., Chim. Ind. (Milan), 55, 2, 159 (1973).
5. Farina M., Natta G., Allegra G., Löffelholz M., J. Polymer Sci., 16, C, 2517 (1967).
6. Farina M., Audisio G., Gramegna M. T., Macromolecules, 4, 265 (1971).
7. Popa A., Luca C., Gabe I., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, 17, s.Ic, 87 (1971).
8. Adler Yu. P., Markova E. V., Granovsky Yu. V., *The Design of Experiments to find Optimal Conditions.* Mir Publ., Moscow, 1975, 88.
9. Penescu C., Ionescu G., *Identificarea experimentală a proceselor automatizate.* Ed. Tehn., Buc., 1971, 241.
10. Glück A., *Metode matematice în industria chimică.* Ed. Tehn., Buc., 1971, 352, 351.

DETERMINAREA PARAMETRILOR OPTIMI PENTRU REACȚIA DE POLIMERIZARE FOTOCHIMICĂ A 2,3-DIMETIL-BUTADIENEI-1,3 ÎN ADUCȚII TIOUREEI

I. Modelul matematic al randamentului în regiunea experimental studiată

(Rezumat)

Executînd un program experimental 2^2, s-a stabilit modelul matematic $y = 7{,}687 + 0{,}656\tilde{x}_1 + 0{,}158\tilde{x}_2$, pentru randamentul reacției de polimerizare fotochimică a 2,3-DMB-1,3 inclusă în tiouree, la temperaturi cuprinse între 5° și 10°C și durate de iradiere de 26 ... 40 ore.

Modelul matematic propus s-a testat prin metodele statisticii matematice și s-a găsit ca fiind adecvat pentru descrierea suprafeței de răspuns în limitele în care s-a executat experimentul.

Cu ajutorul acestui model s-a stabilit programul experimental ce trebuie efectuat în scopul deplasării randamentului în regiunea maximă.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. K. 542.956

SYNTHESE VON ALKOHOLS UND SÄURE DURCH ZERSETZUNG DER METHAN — WASSER GEMISCHEN IN KALTEM PLASMA

VON

CRISTOFOR I. SIMIONESCU,
Mitglied der Akademie
der Sozialistischen Republik Rumänien

SEVERIAN DUMITRIU, VICTOR BULACOVSCHI und VALENTIN POPA

1. Vorwort

In der vorbiotischen Epoche verlief die Synthese der vom biologischen Standpunkte aus wichtigen Stoffe im chemischen Entwicklungsvorgang entweder spontan auf Grund chemischer Wechselwirkung oder aber auf dem Wege der Autokatalyse oder durch Verwendung äusserer Energie und exogener Katalysatoren. Zusammen mit dem Auftreten der ersten Organismen stellen die denselben nötigen Verbindungen das Ergebnis der Tätigkeit von Energie erzeugenden und übertragenden Enzymsystemen vor. Obwohl über das Vorhandensein einer Kontinuität zwischen Chemogenese und Biogenese keine Übereinstimmung erzielt werden konnte, ist doch die Mehrzahl der Verfasser [1]... [3] der Ansicht, daß die biochemischen Synthesen auf die abiogenen Reaktionen folgten. Die formulierten Hypothesen stützen sich auf die Ergebnisse von Modellversuchen, bei welchen aus der hypothetischen Uratmosphäre Vorläufer des lebenden Stoffes erhalten wurden. Miller [4], [5] zeigte, daß sich bei diesen Umsetzungen Alkylradikale und dann Alkohole bilden, wobei letztere leicht zu Aldehyden und Säuren oxydiert werden, welche die ersten Zwischenprodukte der abiotischen Synthesen vorstellen.

Durch die Zersetzung von Methan — Wasser-Gemengen in kaltem Plasma wurde eine bunte Folge von Verbindungen erhalten, wie z.B. Aldehyde, Ketone, Alkohole und Säuren [6] ... [8]. Wenn Aldehyde und Ketone direkt an den Bildungsvorgängen von Biomonomeren teilnehmen können, beteiligen sich Alkohole und Säuren indirekt, da sie sich unter dem Einfluß verschiedener Energiequellen leicht in reaktive Verbindungen umwandlen. Die erhaltenen, auf Alkohole und Säuren bezüglichen Ergebnisse werden neben den auf Aldehyde und Ketone bezüglichen, die früher mitgeteilt wurden [8], analysiert und erbringen zusätzliche Beweise im Bereiche der Synthese und Entwicklung dieser Verbindungen unter den Bedingungen der Urepoche.

2. Experimenteller Teil

Die bei der Zersetzung von Methan — Wasser-Gemengen in kaltem Plasma verwendete Vorrichtung funktioniert in einem dynamischen System

und gestattet die Einbringung von Reaktionsprodukten bei niedriger Temperatur in mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gefässen [8].

Nach der Synthese werden während des Entfrostens die freigemachten gasförmigen Produkte in einer Argonatmosphäre in ein Sammelgefäß überführt, um den Analysen unterzogen zu werden.

Die Trennung der vorliegenden Bestandteile, sowohl in der Gasphase als auch in der flüssigen Phase, geschieht durch gaschromatographie (Chromatograph Carlo Erba GV) in einer Porapak Q Säule bei programmierter Temperatur : untere Isotherme : 85°C ; obere Isotherme : 210°C ; Aufheizungsgeschwindigkeit : 17°C/Min ; Detektor : 240°C ; Verdampfer : 250°C. Als Trägergas diente Argon bei einem Durchsatz von 17 ml/Min.

3. Ergebnisse und Diskussion

Beim Zersetzungsprozess von Methan — Wasser-Gemengen in kaltem Plasma werden neben Aldehyden und Ketonen [8] Alkohole und Säuren synthetisiert (Tab. 1).

Tabelle 1

Zusammensetzung nach Alkoholen und Säuren, die sich bei der Zersetzung von Methan — Wasser-Gemengen in kaltem Plasma ergeben

CH_4/H_2O	Stärke der Kühlwasserschichte in der Elektrodenzone	Methanol	Äthanol	Isopropyl-alkohol	sek. Butyl-alkohol	tert. Butyl-alkohol	Ameisensäure	Essigsäure
Torr/ml.h^{-1}	mm	g/µl 1.10^7						
36,76 (2,5/0,068)	8	26,45	4,11	—	—	4,87	7,82	2,21
96,09 (3,2/0,0333)	8	47,12	25,83	5,89	7,28	33,74	64,15	32,16
96,09*)	8	42,98	14,09	4,75	8,27	17,06	63,37	34,94
68,75 (2,75/0,040)	1	34,72	42,85	3,96	9,92	33,16	15,53	19,96
93,45**) (3,0/0,0321)	1	57,87	93,93	7,11	7,72	60,46	31,29	13,31
92,59***) (3,0/0,0324)	1	76,05	131,51	4,71	8,82	109,23	12,51	23,85

*) nach 200 h analysierte Probe ; **) UV-Bestrahlung während des Entfrostens ; ***) UV-Bestrahlung während der Entladung.

Wie auch im Falle der Aldehyde und Ketone sind die Faktoren, welche die Konzentration an Alkoholen und Säuren beeinflussen : das Methan/Wasser.Verhältnis, die Dicke der Kühlwasserschicht in der Elektrodenzone, die Anwesenheit von UV-Strahlungen während des Entfrostens oder im Verlaufe der Entladung und die Verweilungsdauer.

Das Steigen des Methan — Wasser-Verhältnisses bestimmt einerseits eine Erhöhung der Säure und Alkoholkonzentration (Abb. 1), andererseits eine Vervielfältigung der Palette der anfallenden Stoffe. So werden

vom Werte von 68,75 (2,75 Torr/0,0333 ml h^{-1}) des Methan — Wasser-Verhältnisses an günstige Bedingungen auch für die Synthese bedeutender Mengen von Äthanol, Isopropanol und sek. Butanol geschaffen. Das Auftreten dieser Stoffe kann mit der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe C_2 — — C_4 (Tab. 2) in Beziehung gebracht werden, die in der Gasphase identifiziert wurden (Abb. 2), welche sich nach der Zersetzung während der Entfrostung der Reaktionsprodukte ansammelt. Si ist ein erhöhter Teildruck von Methan im Reaktionsgemisch dem Ansteigen der Konzentration von Methylen- und Methylradikalen günstig (Formeln (1), (2)):

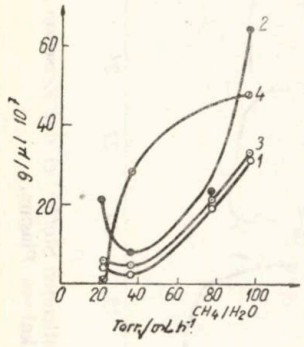


Abb. 1. — Einfluß des Methan/Wasser-Verhältnisses auf die Konzentration an Alkoholen und Säuren: *1* — Essigsäure; *2* — Ameisensäure; *3* — tert. Butanol; *4* — Methanol.

$$(1) \qquad CH_4^* \xrightarrow{M} CH_2 : + H_2,$$

$$(2) \qquad CH_2 : + CH_4 \rightarrow \begin{matrix} \nearrow C_2H_4 + H_2 \\ 2CH_3^{\cdot} \\ \searrow \end{matrix}$$

$$(3) \qquad C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^{\cdot} + H^{\cdot},$$

$$(4) \qquad C_2H_5^{\cdot} + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2^{\cdot}.$$

Die Methylenradikale nehmen an der Äthylenbildung teil (Formel (2)), während die Methylradikale zur Synthese einerseits von Methanol (Formel (5)):

$$(5) \qquad CH_3^{\cdot} + HO^{\cdot} \xrightarrow{M} CH_3OH,$$

andererseits von Äthan (Formel (3)) beitragen. Die Konzentration von Methylradikalen verstärkt sich unter der Einwirkung von UV-Strahlungen [9]; dies hat ein bedeutendes Anwachsen der Methanolmenge in den bestrahlten Proben zur Folge (Tab. 1).

Bei der Analyse der Produkte in der Gasphase stellt man die Abwesenheit von Äthan fest. Dieser leicht aktivierbare Stoff erzeugt Äthylra-

Tabelle 2

Zusammensetzung der bei der Zersetzung von Methan — Wasser-Gemengen in kaltem Plasma in der Gasphase anfallenden Stoffe

CH_4/H_2O Torr/ml.h^{-1}	Verweilungsdauer h	Stoffe, [%]				
		CH_4	CO_2	C_2H_4	C_3H_8	C_4
68,75	0	0,06	7,77	10,25	58,00	4,51
96,09	0	2,38	2,20	10,34	51,87	10,88
	0	5,04	16,60	17,09	41,47	20,78
93,45*)	18	4,22	11,10	17,28	54,00	5,35
	0	0,12	7,48	6,43	49,09	7,77
92,59**)	23	0,07	1,34	3,00	35,32	2,27

*) UV-Bestrahlung während des Entfrostens; **) UV-Bestrahlung während der Entladung.

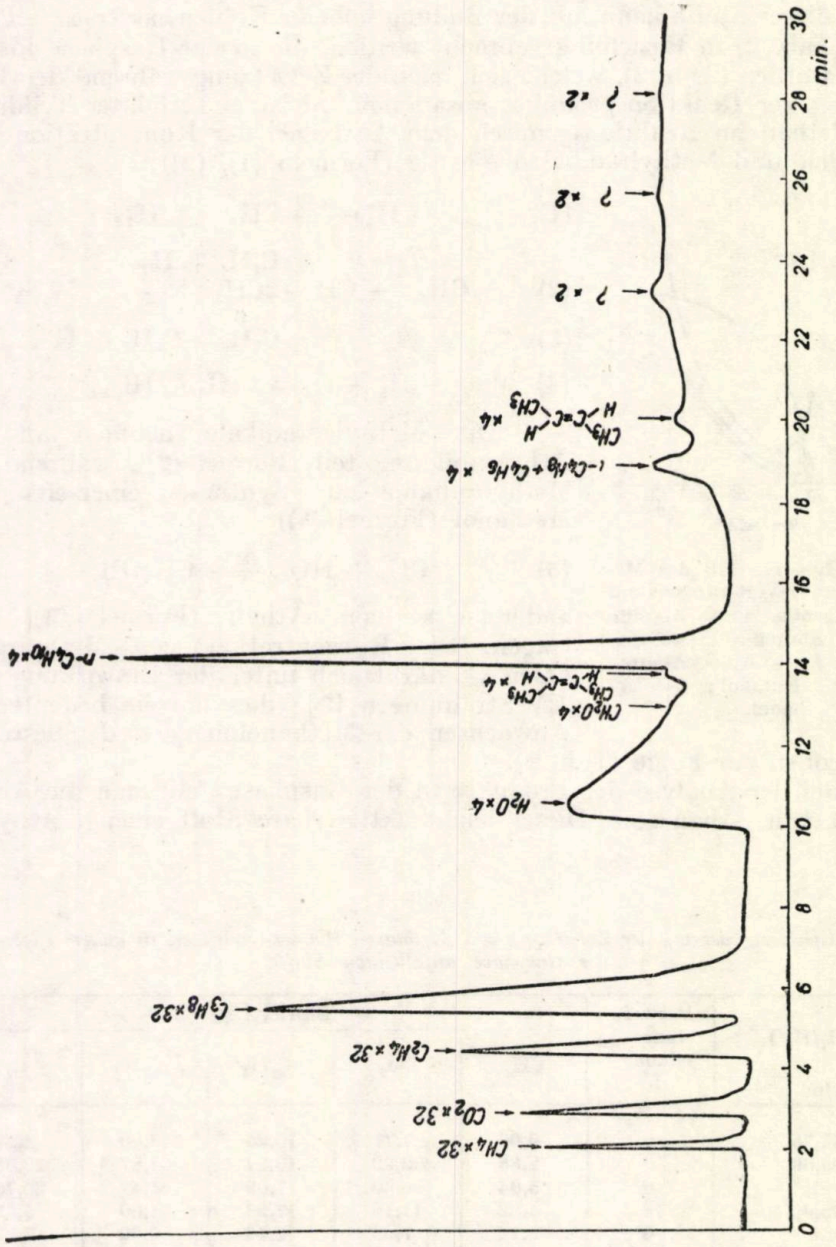


Abb. 2. — Chromatogramm der in der Gasphase anfallenden Stoffe bei der Zersetzung von Methan—Wasser-Gemengen in kaltem Plasma.

dikale, die teilweise entweder zur Bildung von Äthylen (Formel (4)) oder zur Äthanolsynthese (Formeln (6), (7)) führen :

(6) $C_2H_5^{\cdot} + HO^{\cdot} \xrightarrow{M} C_2H_5OH$, (7) $C_2H_5^{\cdot} + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + H^{\cdot}$

Die Umwandlungen werden von UV-Strahlungen beschleunigt, welche je nach der Anwendungsweise verschiedenartig einwirken. So findet bei Bestrahlung in der Entfrostungsphase eine Aufspaltung der Äthylradikale statt (Formel (8)), die so zur Steigerung der Äthylen- und Methanmengen in den gasförmigen Produkten beiträgt (Formeln (9), (10)):

(8) $C_2H_5^{\cdot} \rightarrow CH_3^{\cdot} + CH_2:$, (9) $2CH_2: \xrightarrow{M} C_2H_4$, (10) $CH_3^{\cdot} + H^{\cdot} \xrightarrow{M} CH_4$.

Während des Entladungsvorganges wirken UV-Strahlen auf Äthan und Äthylen ein und erzeugen Äthyl- und Vinylradikale. Dergestalt wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Äthanolbildung und auch die der Synthese von chromatographisch nicht identifizierten Stoffen beschleunigt.

In der bei der Entfrostung der Reaktionsprodukte aufgefangenen Gasphase identifiziert man größere Mengen von Propan (Tab. 2). Obwohl des Verhältnis Methan/Wasser von 68,75 auf 96,09 ansteigt, fällt die Propankonzentration von 58,00% auf 51,87% infolge der Verringerung der Schichtdicke des Kühlwassers in der Elektrodenzone von 8 auf 1 mm. Unter diesen Bedingungen erhöht sich die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktionen gegenüber denen der Wiedervereinigung und die Fortpflanzung der kinetischen Kette wird demgemäß gehemmt.

Das Auftreten von Propan in den Stoffen, die bei der Zersetzung von Methan — Wasser-Gemischen in kaltem Plasma anfallen, erklärt die Anwesenhert von Isopropanol in der flüssigen Phase. Dieser kam sich folgendermassen bilden :

(11)
$$CH_3 - CH_2 - CH_3 \xrightarrow[(H^{\cdot}O)]{H^{\cdot}} CH_3 - \underset{\displaystyle \downarrow}{CH_2} - CH_2^{\cdot} + H_2\,(H_2O)$$
$$CH_3 - \dot{C}H - CH_3$$
$$\overset{M\downarrow HO^{\cdot}}{}$$
$$CH_3 - \underset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle OH}{CH}} - CH_3$$

Die UV-Bestrahlung während des Entfrostens der Reaktionsprodukte bedingt das Auftauchen von Propylradikalen. Diese können einerseits an der Bildung von Isopropanol mitwirken, andererseits an der Synthese von Kohlenwasserstoffen teilnehmen, welche die C_4-Fraktion bilden und deren Gehalt ansteigt (Tab. 2). Im Verlaufe des Zersetzungsvorganges, beeinflussen UV-Strahlungen die Propankonzentration im gleichen Sinne wie auch die Verringerung der Schichtdicke von Kühlwasser in der Elektrodenzone.

Die Erhöhung des Verhältnisses von Methan zu Wasser begünstigt die Synthese von Kohlenwasserstoffen der C_4-Fraktion (Tab. 3), wobei Butan vorherrscht. Die Bildung dieses Stoffes ist eine Folgeerscheinung der gegenseitigen Einwirkung von Äthylradikalen (Formel (12)):

(12) $2CH_3 - CH_2^{\cdot} \xrightarrow{M} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$,

oder von Propyl- und Methyl—Resten (Formel (13))

(13) $$CH_3-CH_2-CH_2^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \xrightarrow{M} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3,$$

welche in bedeutenden Mengen gleichzeitig mit der Erhöhung des Methan — Wasser-Verhältnisses und der Benützung von UV-Strahlungen anfallen.

Tabelle 3

Zusammensetzung der C_4-Fraktion, die bei der Zersetzung von Methan — Wasser-Gemengen in kaltem Plasma anfällt

CH_4/H_2O Torr/ml.h^{-1}	Normal-Butan %	*cis*-Buten %	*trans*-Buten %	Isobuten + Butadien %	Anmerkungen
68,75	3,89	0,69	0,24	0,52	—
93,45	6,87	0,21	0,49	1,47	UV-bestrahlt nach der Entladung
92,59	9,26	7,71	0,54	1,38	UV-bestrahlt während der Entladung

Die Umsetzung von Butan mit Hydroxylresten führt zur Synthese einerseits von Isobutan (Formel (14):

(14)
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{HO^{\cdot}} CH_3-CH_2-\dot{C}H-CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C^{\cdot}}}}} \longrightarrow CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}} + H^{\cdot},$$

andererseits von Butylalkoholen (Formeln (15) ... (16)):

(15)
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{HO^{\cdot}} CH_3-CH_2-\dot{C}H-CH_3 + H_2O,$$
$$\overset{M \downarrow HO^{\cdot}}{CH_3-CH_2-CH-CH_3}$$
$$\overset{|}{OH}$$

(16)
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{HO^{\cdot}} CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C^{\cdot}}}}} + H_2O.$$
$$\overset{M \downarrow HO^{\cdot}}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH_3-\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{C}}-OH}}}$$
$$\overset{|}{OH}$$

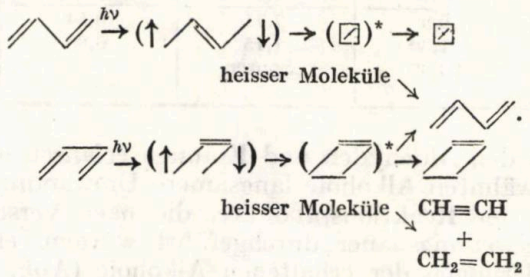
Das Vorhandensein von Butan in den gasförmigen Stoffen in einer verhältnismässig hohen Konzentration läßt die Reaktionen (14) ... (16) genügend wahrscheinlich erscheinen.

Butadien kann infolge der Wiedervereinigung von Vinylradikalen auftreten (Formel (17)) :

$$(17) \qquad 2CH_2{=}CH\cdot \xrightarrow{M} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2.$$

Die Verringerung der Konzentration dieser Verbindung bei bestrahlten Proben wird von einer Anzahl von Umwandlungen [10], [11] bedingt. So entstehen unter der Einwirkung von UV-Strahlungen aus Butadien Valenzisomere in der Form „heisser Moleküle" welche polymerisieren oder sich unter Bildung von Äthylen und Azetylen (Formel (18)) zersetzen :

(18)



Durch Addition von zwei Äthylenmolekülen, von welchen eines sich im Triplettzustand befindet, ergibt sich ein Dimer-Triplett (Formel (19)) :

$$(19) \qquad CH_2{=}CH_2^* + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow C_4H_8^*.$$

Solche Assoziationen, deren Existenz durch die W i g n e rsche Regel der Spin-Erhaltung zu erklären ist, können Reaktionen auslösen (Formeln (20), (21)), die unter Übertragung von Elektronenenergie ablaufen [12] :

$$(20) \quad C_4H_8^* + C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8 + C_2H_4^*, \qquad (21) \quad C_4H_8^* + C_2H_4 \longrightarrow C_4H_6 + C_2H_6.$$

Das aus der Umsetzung (20) anfallende But-2-en ist stabiler als das Butadien (Formel (21)) ; dies bedingt, daß seine Konzentration in den Reaktionsprodukten größer ist (Tab. 3). Die Analysen der Gasphase veranschaulichen die Anwesenheit von But-2-en in den beiden Formen *cis* und *trans* (Tab. 4) deren Verhältnis von den Arbeitsbedingungen abhängt.

Wegen der kleinern Stabilität von *cis*-Isomeren besteht die Umwandlungstendenz derselben in die entsprechenden *trans*-Isomeren. Dies erklärt die höhere Konzentration der *trans* als die der *cis*-Formen bei UV-ungestrahlten oder bei den bei der Entfrostung bestrahlten. Dagegen begünstigt die Anwendung von UV-Strahlungen während der Entladung den Übergang aus der *trans*-Form, welche eine größere Energiemenge absorbiert, in die *cis*-Form. In diesem Fall wächst der Gehalt an *cis*-Isomer in der Gasphase sehr stark.

Die Analyse der Bestandteile der Gasphase, die bei der Zersetzung von Methan — Wasser-Gemengen in kaltem Plasma anfallen, ergibt das Vorhandensein von C_2—C_4-Kohlenwasserstoffen, aus welchen einige aliphatische Alkohole entstehen. Ihre Konzentration in der flüssigen Phase kann mit den Gehalten der Bestandteile der Gasphase korreliert werden.

Tabelle 4

Einfluß der Reaktionsbedingungen auf das Verhältnis der cis- und trans- Formen von But-2-en zueinander

CH_4/H_2O Torr/ml.h^{-1}	Verweilungsdauer h	But-2-en		Bemerkungen
		cis %	*trans* %	
96,09	0,0	0,23	0,40	
	14,30	0,21	0,09	
	15,30	0,25	0,04	
93,45	00,0	0,21	0,49	UV-bestrahlt bei der Ausfrostung
	18,00	0,17	0,22	
92,59	0,0	7,71	0,54	UV-bestrahlt während der Zersetzung
	1,30	1,15	0,30	
	23,00	Spuren	—	

Ungleich den Aldehyden und Ketonen erfahren die in der vorliegenden Arbeit erwähnten Alkohole langsamere Umwandlungen im Zeitablauf. Die Analysen der Reaktionsprodukte, die nach verschiedenen Zeitintervallen der Verweilungsdauer durchgeführt wurden, ergaben einige Konzentrationsänderungen der erhaltenen Alkohole (Abb. 3), Veränderungen, die sich bei den während der Entladung UV-bestrahlten Proben vertiefen (Abb. 4).

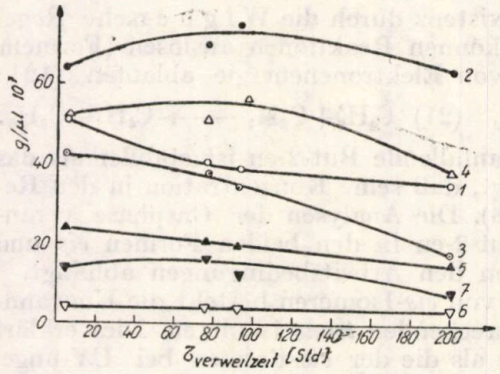


Abb. 3. — Einfluß der Verweilungsdauer auf die Konzentration von Säuren und Alkoholen: *1* — Essigsäure; *2* — Ameisensäure; *3* — tert. Butylalkohol; *4* — Methanol; *5* — Äthylalkohol; *6* — Isopropylalkohol; *7* — sek. Butanol.

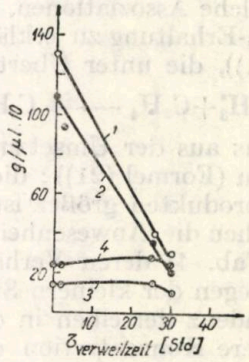


Abb. 4. — Einfluß der Verweilungsdauer auf die Konzentration von Alkoholen und Säuren bei den während der Entladung UV-bestrahlten Proben: *1*—Äthanol; *2*— tert. Butanol; *3* — Ameisensäure; *4* — Essigsäure.

Dies beweist, daß während des Zersetzungsvorganges wie auch im Verlaufe der UV-Bestrahlung, ein Teil der gebildeten Stoffe lange Zeit

hindurch in angeregter Form bleiben ; dies geschieht wegen der tiefen Temperatur, bei welcher die Kondensation der Reaktionsprodukte statthat. Später nehmen die angeregten Moleküle an Nebenreaktionen teil, bei welchen sich entweder chromatographisch identifizierbare oder aber braungefärbte Stoffe (verzweigte Azetylenpolymere [8]) bilden, die sich langsam absetzen.

Bei den im Zersetzungsprozeß von Methan — Wasser-Gemischen in kaltem Plasma erhaltenen Alkoholen, kam man einige Umsetzungen für möglich erachten (Formeln (22)...(29)), welche die zeitliche Veränderlichkeit ihrer Konzentration erklären :

(22) $CH_3OH^* \longrightarrow CH_2O + H_2$, (23) $CH_3OH + HO\cdot \longrightarrow \cdot CH_2OH + H_2O$,

(24)
$$\cdot CH_2OH \begin{cases} \xrightarrow{} CH_2O + H\cdot \\ \xrightarrow[M]{CH_3^*} CH_3-CH_2-OH \end{cases}$$

(25) $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{HO\cdot} CH_3-\dot{C}H-OH \xrightarrow{HO\cdot} CH_3CHO + H_2O$,

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{HO\cdot} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\dot{C}}}-CH_3 + H_2O,$$

(26)
$$\xrightarrow[M]{HO\cdot} CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 + H_2O$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3^* \xrightarrow{HO\cdot} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\dot{C}H}} + CH_3OH,$$

(27)

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{HO\cdot} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\dot{C}}}-CH_2-CH_3,$$

(28)
$$\xrightarrow[M]{HO\cdot} CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-CH_3 + H_2O$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OH \xrightarrow{HO\cdot} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\dot{C}}}-OH + CH_3OH.$$

(29)
$$\xrightarrow[M]{HO\cdot} CH_3COCH_3 + H_2O.$$

Die Analyse der kinetischen Kurven auf Abb. 3 veranschaulicht, daß die Umwandlungen der Reaktionsprodukte in zwei Phasen verlaufen. In der ersten Phase — bis zu 100 Stunden Aufenthalt bei Zimmertempera-

tur — finden Umsetzungen statt, die nach dem vorgeschlagenen Mechanismus (Formeln (22)... (29)) verlaufen. So z.B. können einige Steigerungen der Konzentration von Methylalkohol mit einigen Verringerungen des Gehaltes an tert. Methanol in Zusammenhang gebracht werden. In der zweiten Stufe, nach den Ablauf von 100 Stunden, stellt man Verkleinerungen der Konzentrationen aller Stoffe fest. In diesem Falle finden dank einiger Verbindungen mit chromophoren Gruppen, die bei der Reaktion selbst entstehen, der Anwesenheit von Licht und von aktivierten Molekülen Abbaureaktionen der Alkohole statt ; gleichzeitig steigt die Menge des abgesetzten Polymers.

Die Vergrößerung des Methan/Wasser-Verhältnisses begünstigt auch die Bildung von Ameisen-,Essig- und Milchsäuren. Das Steigen der Konzentration dieser Stoffe ist vom Auftreten einiger Verbindungen bedingt, wie : Formaldehyd, Azeton, Azetaldehyd. Diese Verbindungen sind leicht aktivierbar, wobei sie Formyl- und Azetylreste bilden, die an der Synthese von Ameisen- und Essigsäure teilnehmen (Formeln (30) ... (36)):

(30) $CH_2O+HO^{\cdot} \longrightarrow H_2O+H\dot{C}O$, (31) $CH_2O+O_2 \longrightarrow H\dot{C}O+HO_2^{\cdot}$,

(32) $H\dot{C}O+HO^{\cdot} \xrightarrow{M} HCOOH$, (33) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C^{\cdot}}+CH_3^{\cdot}$,

(34) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C^{\cdot}}+HO^{\cdot} \xrightarrow{M} CH_3COOH$,

oder

(35) $CH_3-CHO \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C^{\cdot}}+H^{\cdot}$,

(36) $2CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C^{\cdot}} \xrightarrow{M} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow{H_2O} 2CH_3COOH$

Die Gegenwart von Essigsäure im System schafft Bedingungen für das Erscheinen von Milchsäure, welche in folgender Weise entstehen kann :

(37)
$$*CH_3COOH \longrightarrow \dot{C}H_2COOH$$
$$\xrightarrow{M;\ HO^{\cdot}} HO-CH_2-COOH$$
$$\xrightarrow{HO^{\cdot}} HO-\dot{C}H-COOH$$
$$\xrightarrow{M;\ CH_3^{\cdot}} HO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH$$

Die während des Entfrostens wie auch im Verlaufe der Entladung verwendeten UV-Strahlungen bedingen ein Abfallen der Säurekonzentration infolge von Dekarboxylierungsreaktionen. Diese Umwandlungen werden von der großen Kohlendioxydmenge bestätigt, die in der Gasphase bei bestrahlten Proben auftritt (Tab. 2).

Während des Aufenthaltes wächst in den ersten Momenten die Konzentration an Ameisensäure (Abb. 3) wegen einiger möglichen Umwandlungsreaktionen von Formaldehyd, dessen Konzentration geringer wird. Nach 100 Stunden vermindert sich die Menge von Ameisensäure, wahrscheinlich dank folgender Umsetzungen :

(38) $HCOOH \longrightarrow HO^{\cdot} + H\dot{C}O$, (39) $H\dot{C}O \longrightarrow H^{\cdot} + CO$.

Die Konzentration der Essigsäure variiert zeitlich in verschiedener Weise bei unbestrahlten und bestrahlten Proben. So fällt bei unbestrahlten Proben die Essigsäuremenge mit der Verweilungsdauer (Abb. 3) während sie bei bestrahlten leicht ansteigt (Abb. 4). In ersten Fall können sich die aktivierten Essigsäuremoleküle leicht in Methan und Kohlendioxyd zersetzen. Im zweiten Fall aktiviert sich ein Teil der infolge der Dekarboxylierung anfallenden Kohlendioxydmoleküle unter dem Einfluß der UV-Strahlungen und reagiert mit den Methylradikalen, deren Konzentration infolge der Photolyse steigt; dabei wird die Bildung von Essigsäure begünstigt :

(40) $^{*}CH_3COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$, (41) $CH_3^{\cdot} + CO_2^{*} \longrightarrow CH_3COO^{\cdot}$,

(42) $CH_3COO^{\cdot} + H^{\cdot} \xrightarrow{M} CH_3COOH$.

Das Vorhandensein aktivierter Moleküle wie auch von Säuren in der flüssigen Phase, die der Reaktion entstammt, bietet günstige Bedingungen für Umwandlungen, welche Veränderungen der Konzentrationen der erhaltenen Stoffe und die Bildung unlöslicher Verbindungen zur Folge haben.

4. Schlußfolgerungen

Die vorgebrachten Angaben beweisen, daß während der Zersetzung von Methan — Wasser-Gemengen in kaltem Plasma neben Aldehyden und Ketonen eine bunte Reihe von Alkoholen und Säuren gebildet wird. Jeder identifizierte Komponent kann an der Synthese von Biomonomeren entweder direkt (Aldehyde, Ketone, Ameisen-, Milchsäure) oder nach vorangehender Umwandlung in ein Radikal oder in eine reaktive Verbindung teilnehmen.

Die Annahme einer Mitwirkung verschiedener Energieformen unter den Bedingungen der Uratmosphäre rechtfertigt die gewählten Versuchsbedingungen und verdeutlicht gleichzeitig den Beitrag jeder Energiequelle bei der Synthese und der Entwicklung von Grundstoffen für das Auftreten lebender Materie.

Eingegangen an 5. September 1977

Technische Hochschule, Jassy,
Lehrstuhl für organische und
makromolekuläre Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

1. Fox S., Science, **132**, 200 (1960).
2. Fox S., Harada K., Science, **133**, 1923 (1961).
3. Takayanagi K., Astron. Soc. Japan, **25**, 327 (1973).
4. Miller S. L., Science, **117**, 528 (1953).
5. Miller S. L., Urey H. C., Science, **130**, 245 (1959).
6. Simionescu Cr. I., Dumitriu S., Popa V. I., im Druck.
7. Simionescu Cr. I., Dumitriu S., Popa V. I., Z. Naturforsch, **31b**, 466 (1976).
8. Simionescu Cr. I., Dumitriu S., Bulacovschi V., Popa V. I., Z. Naturforsch., **33b**, 87 (1978).
9. Greenburg R. J., Heicklen J., Int. J. Chem. Kinet., **4**, 417 (1972).
10. Collin J., Lossing F. P., Can. J. Chem., **35**, 778 (1957).
11. Srinivasan R., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 4045 (1963).
12. Mellottée H., Tardieu de Mallessye J., Delbourgo R., Bull. Soc. Chim. France, *290*, 448 (1969).

SINTEZE DE ALCOOLI ŞI ACIZI PRIN DESCOMPUNEREA ÎN PLASMĂ RECE A AMESTECURILOR DE METAN — APĂ

(Rezumat)

Se studiază formarea alcoolilor şi acizilor în timpul descompunerii în plasmă rece a amestecurilor de metan — apă. Rezultatele experimentale arată că la creşterea raportului metan/apă are loc o creştere a concentraţiei produselor sintetizate. La rezultate similare s-a ajuns şi prin iradierea cu radiaţii UV a amestecurilor de reacţie în timpul perioadei de descompunere, cît şi după aceasta.

Se propune un mecanism posibil pentru formarea acizilor şi alcoolilor în condiţiile plasmei reci.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 547.86

PYRIDAZINIUM-YLURES

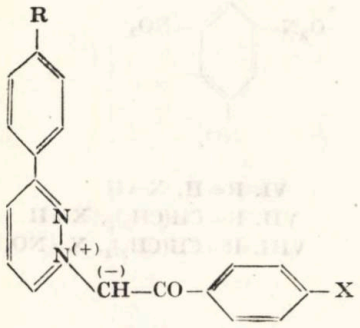
X. ACTION DES CHLORO-NITRO DÉRIVÉS ARYLIQUES SUR LES PHÉNYL ET CUMYL-PYRIDAZINIUM-YLURES

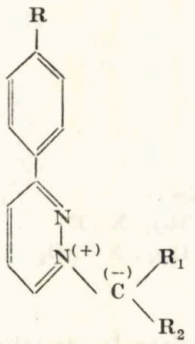
PAR

MAGDA PETROVANU et MAI VAN TRI

1. Introduction

Dans des travaux antérieurs [1], [2] nous avons présenté nombre de résultats concernant l'obtention et la réactivité de quelques 3-aryl-pyridazinium-méthylures à carbanions mono- et disubstitués du type (I) ... (V).





I. R=H, X=H
II. R=H, X=NO_2
III. R=$CH(CH_3)_2$, X=H
IV. R=$CH(CH_3)_2$, X=NO_2

V. R=H, $CH(CH_3)_2$
R_1=C_6H_5, C_6H_4—NO_2
R_2=C_6H_5, $COCH_3$, $CONHC_6H_5$

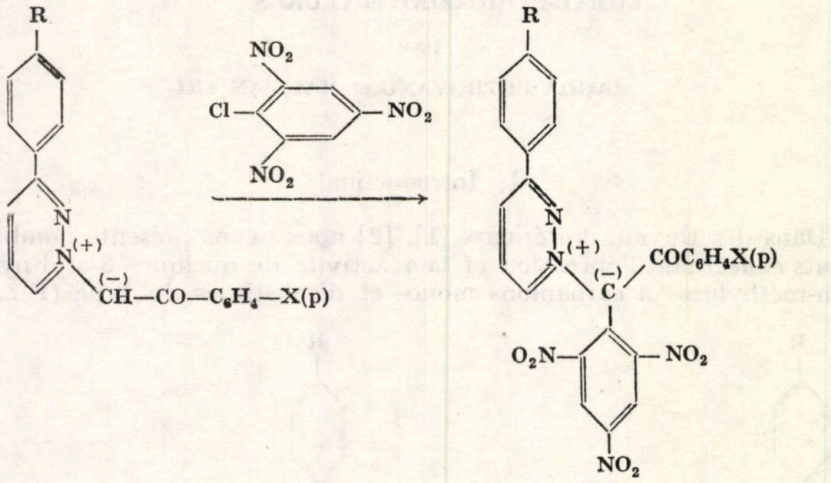
Dans le but d'élargir la série des 3-aryl-pyridazinium-ylures stables nous avons envisagé d'obtenir de nouveaux pyridazinium-ylures à carbanions disubstitués.

2. Résultats et discussions

Dans nos recherches visant l'obtention d'ylures à carbanions disubstitués nous avons étudié, entre autres, l'action de quelques chloro-nitrodérivés du benzène sur les phényl- et cumyl-pyridazinium-phénacylures (I) ... (IV).

Dans une première étape nous avons choisi le chlorure de picryle dont l'action sur quelques cycloimmonium-ylures dans la classe de la quinoléine et de l'isoquinoléine, avait été étudiée par K r ö h n k e et collaborateurs [3] ... [5].

En effectuant la réaction des 3-aryl-pyridazinium-ylures (I), (III), (IV) avec le chlorure de picryle *in situ* nous avons obtenu des produit très foncés. Basés sur les analyses chimiques et spectrales nous avons attribué à ces produits des structures de type 3-aryl-pyridazinium-aroyl-picryl-méthylures (VI), (VII), (VIII);

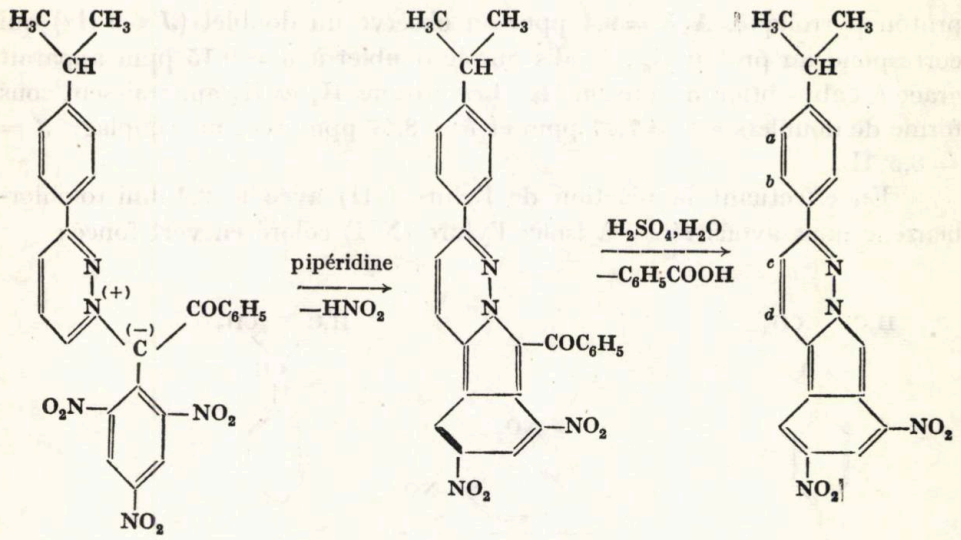


I. R=H, X=H
III. R=CH(CH$_3$)$_2$, X=H
IV. R=CH(CH$_3$)$_2$, X=NO$_2$

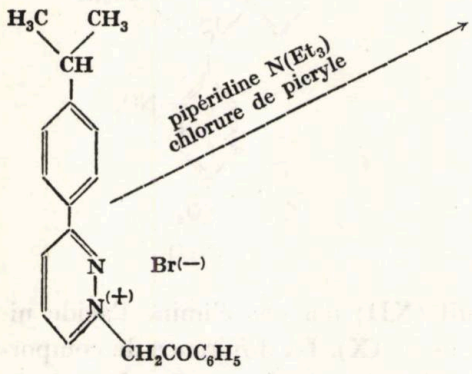
VI. R=H, X=H
VII. R=CH(CH$_3$)$_2$, X=H
VIII. R=CH(CH$_3$)$_2$, X=NO$_2$

Afin de préciser la structure des produits (VI) ... (VIII) nous avons aussi eu recours à certaines transformations chimiques. Si l'on traite l'ylure ((VII), R = CH(CH$_3$)$_2$, X = H) par la pipéridine on obtient un produit coloré en rouge, à point de fusion élevé, insoluble dans la plupart des solvants organiques.

Basés sur les analyses élémentaires et sur les spectres IR nous avons attribué à ce produit la structure de 2-(*p*-cumyl)-6,8-dinitro-9-benzoyl-pyridazino [3,2-a] isoindole (IX). Le même produit (IX) peut être obtenu si l'on traite le bromure de N-phénacyle-3-*p*.cumyl-pyridazinium (XI) [1] par le chlorure de picryle en présence de triéthylamine et on ajoute de la pipéridine au mélange réactionnel; cette réaction constitue encore un argument en faveur des structures (VII) et (IX) attribuées à l'ylure et au pyridazino-isoindole.



(VII) (IX) (X)



(XI)

Comme on le voit dans le schéma, en présence de la pipéridine il y a élimination d'acide nitreux à partir de l'ylure.

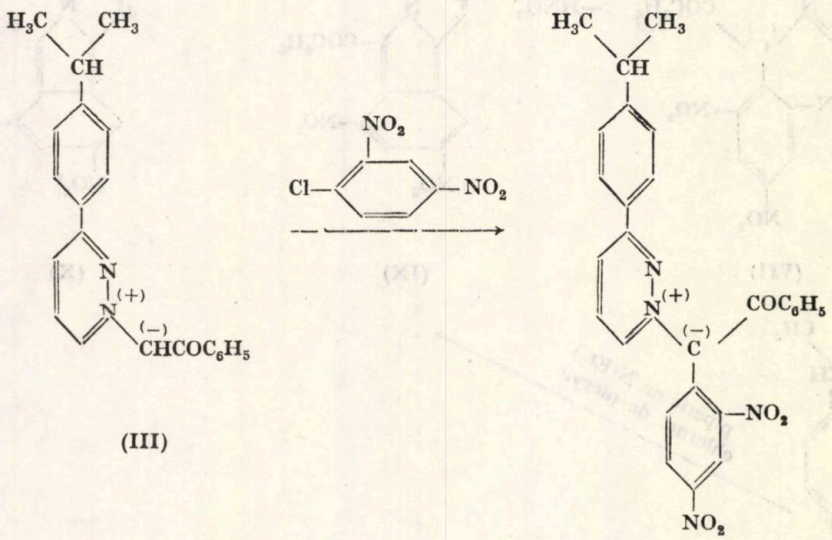
Traité par l'acide sulphurique, le produit (IX) élimine le groupement benzoylique sous forme d'acide benzoïque donnant naissance au produit (X) coloré en rouge foncé.

Basés sur les données analytiques nous avons admis pour le produit (X) une structure de 2-(*p*.cumyl)-6.8-dinitro-pyridazino [3,2-a]-isoindole.

La structure (X) est en accord avec le spectre IR du produit mentionné. Dans le spectre IR on ne retrouve plus de bande carbonylique à 1 600 ... 1 700 cm^{-1}. Le spectre RMN enregistré dans l'acide trifluoracétique confirme aussi la structure proposée. Ainsi, à $\delta = 9{,}70$ ppm on observe un singulet correspondant à deux protons du cycle benzénique substitués par des groupements nitriques, un singulet à $\delta = 6{,}97$ ppm, correspondant au

proton pyrrolique. A $\delta = 9{,}4$ ppm on observe un doublet ($J = 9$ Hz) qui correspond au proton H_d, tandis que le doublet à $\delta = 9{,}15$ ppm apparait grace à l'absorbtion du proton H_c. Les protons H_a et H_b apparaissent sous forme de doublets à $\delta = 7{,}77$ ppm et $\delta = 8{,}87$ ppm avec un couplage $J = 8{,}5$ Hz.

En effectuant la réaction de l'ylure (III) avec le 2,4-dinitro-chlorbenzène nous avons réussi à isoler l'ylure (XII) coloré en vert foncé :

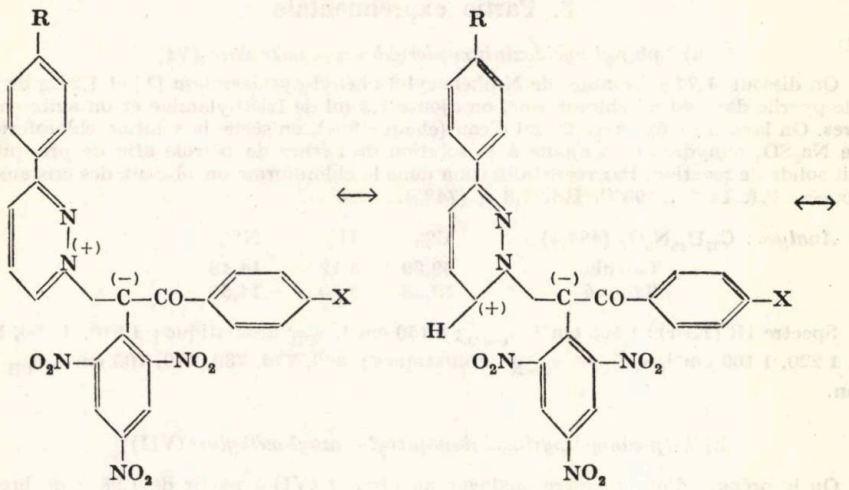


(III) (XII)

Traité par la pipéridine le produit (XII) n'a pas éliminé l'acide nitreux et n'a pas livré de produit analogue à (IX). La différence de comportement entre les ylures (VII) et (XII), en milieu basique, peut être expliquée si l'on admet que l'élimination de l'acide nitreux est dûe aux effets d'encombrements stériques ; l'ylure (VII), très encombré par les deux groupements nitriques en *ortho* par rapport au carbanion, élimine facilement une molécule d'acide nitreux conduisant au pyridazino-isoindole (IX), tandis que l'ylure (XII), plus dégagé, ne manifeste aucune tendance à éliminer un groupement.

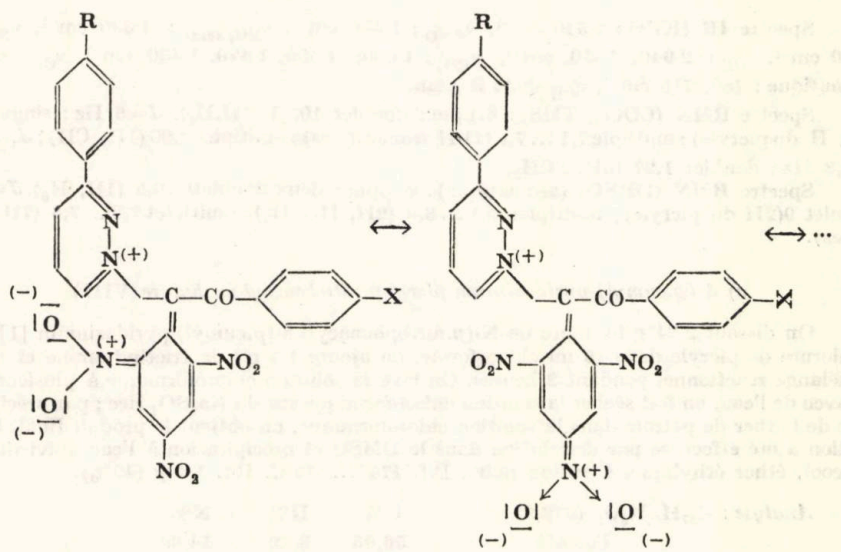
Les ylures (VI), (VII), (VIII) et (XII) sont très stables et fortement colorés.

La stabilité de ces ylures peut être aisément expliqué si l'on tient compte du système résonant ample dû surtout à la présence des groupements nitriques, conformément aux structures limites de type (XIII), (XIII *a*), (XIII *b*), (XIII *c*), etc.:



(XIII) (XIII *a*)

R=H, $CH(CH_3)_2$
X=H, NO_2
Y=H, NO_2



(XIII *b*) (XIII *c*)

L'ample système chromophorique explique aussi les couleurs variant du vert foncé, violet foncé au noir, présentées par les ylures mentionnés.

3. Partie expréimentale

a) *3-phényl-pyridazinium-picryl-benzoyl-méthylure* (VI)

On dissout 1,77 g bromure de N-phénacyl-3-phényl-pyridazinium [1] et 1,24 g de chlorure de pycrile dans 20 ml chloroforme, on ajoute 1,5 ml de triéthylamine et on agite environ 2 heures. On lave trois fois avec 20 ml d'eau (chaque fois), on sèche la solution chloroformique sur du Na_2SO_4 anhydre et on ajoute à la solution de l'éther de pétrole afin de précipiter le produit solide de réaction. Par récristallisation dans le chloroforme on obtient des cristaux violets foncés. P.f. 189°... 190°C. Rd. 1,8 g (74%).

Analyse: $C_{24}H_{15}N_5O_7$ (485,4)	C%	H%	N%
Calculé	59,39	3,12	14,48
Trouvé	59,58	3,30	14,59

Spectre IR (KBr): 1 560 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$; 3 150 cm^{-1}, ν_{CH} aromatique; 1 610, 1 590, 1 440, 1 420, 1 220, 1 160 cm^{-1}, ν_{C-C} et ν_{C-N} aromatiques; 800, 770, 730, 710, 705 cm^{-1}, δ_{CH} dans le plan.

b) *3-(p.cumyl)-pyridazinium-picryl-benzoyl-méthylure* (VII)

On le prépare d'une manière analogue au produit (VI) à partir de 1,98 g de bromure de phénacyle et de 1,24 g chlorure de picryle. On obtient un produit noir que l'on purifie par dissolution dans du DMSO à chaud et précipitation à l'eau suivies par un lavage par alcool éthylique et éther éthylique. Cristaux noirs luisants. P.f.144° (déc). Rd. 1,67 g (78%).

Analyse: $C_{27}H_{21}N_5O_7$ (527,5)	C%	H%	N%
Calculé	61,48	4,01	13,28
Trouvé	61,44	4,38	12,77

Spectre IR (KBr): 1 540 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$; 1 530 cm^{-1}, $\nu_{NO_2\,asym}$; 1 330 cm^{-1}, $\nu_{NO_2\,sym}$; 3 100 cm^{-1}, ν_{CH}; 2 940, 2 850, cm^{-1}, ν_{CH_2}; 1 600, 1 580, 1 420, 1 400 cm^{-1}, ν_{C-C} et ν_{C-N} aromatique; 780, 710 cm^{-1}, δ_{CH} dans le plan.

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS): δ ppm: doublet 10,85 (1H,H_6), J= 5 Hz; singulet 8,80 (2H, H du picryle); multiple 7,1 ... 7,9 (11 H aromatiques); multiplet 2,90 (1H, CH); J_{CH,CH_3} = = 6,8 Hz; doublet 1,27 (6H, $2CH_3$).

Spectre RMN (DMSO) (aromatique): δ ppm: deux doublets 10,5 (1H, H_6), J= 5 Hz; singulet 9(2H du picryle); multiplet 8,1 ... 8,3 (2H, H_4+H_5); multiplet 7,3 ... 7,8 (7H aromatiques).

c) *3-(p.cumyl)-pyridazinium-picryl-p.nitrobenzoyl-méthylure* (VIII)

On dissout 2,21 g bromure de N-(*p*.nitrophénacyl)-3-(*p*.cumyl)-pyridazinium [1] et 1,24 g chlorure de picryle dans 15 ml chloroforme, on ajoute 1,5 ml de triéthyl-amine et on agite le mélange réactionnel pendant 2 heures. On lave la solution chloroformique à plusieurs reprises avec de l'eau, on fait sécher la solution chloroformique sur du Na_2SO_4 sicc; par précipitation avec de l'éther de pétrole dans la solution chloroformique, on obtient le produit final. La purification a été effectuée par dissolution dans le DMSO et précipitation à l'eau suivi de lavage à alcool, éther éthylique. Cristaux noirs. P.f. 174°... 175°C. Rd. 1,4 g (49%).

Analyse: $C_{27}H_{20}N_6O_9$ (572,5)	C%	H%	N%
Calculé	56,65	3,52	14,68
Trouvé	56,31	3,33	14,75

Spectre IR (KBr): 1 560 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$; 1 520 cm^{-1}, $\nu_{NO_2\,asym}$; 1 330 cm^{-1}, $\nu_{NO_2\,sym}$; 3 040 cm^{-1}, ν_{CH}; 2 900, 2 800 cm^{-1}, ν_{CH_2}; 1 420, 1 390, 1 280, 1 156 cm^{-1}, ν_{C-C} et ν_{C-N} aromatique; 840, 790, 710, 690 cm^{-1}, δ_{CH}.

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS): δ ppm: doublet 11,15 (1H, H_6); singulet 8,77 (2H, H picryle); multiplet 7,1 ... 8,15 (10H aromatiques); multiplet 2,80 (1H, CH); J_{CH,CH_3}= 6,8 Hz; doublet 1,25 (6H, $2CH_3$).

Spectre RMN (DMSO): δ ppm: région aromatique; doublet 10,7 (1H, H_6); singulet 9,05 (2H picryle); multiplet 7,3 ... 8,4 (10H aromatiques).

d) *2-(p.cumyl)-6,8-dinitro-9-benzoyl-pyridazino [3,2-a]-isoindole* (IX)

On dissout 1,47 g produit (VII) dans 10 ml DMSO, on laisse refroidir la solution sur de la glace et on ajoute 0,5 ml de pipéridine. Le mélange réactionnel, noir au début, devient rouge. On agite environ 2 heures, on ajoute 20 ml d'acide acétique 2 n et on filtre le précipité rouge obtenu. On lave le précipité avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther et on le recristallise dans du DMFA. Cristaux rouges à p.f. 326°C. Rd. 1,19 g (90%).

Analyse: $C_{27}H_{20}N_4O_5$ (480,5)	C%	H%	N%
Calculé	67,49	4,20	11,66
Trouvé	67,46	4,35	11,71

Spectre IR (KBr): 1 665 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$; 3 050 cm^{-1}, ν_{CH} aromatique; 2 930 cm^{-1}, ν_{CH_2}; 1 620, 1 590, 1 440, 1 380, 1 260, 1 240, 1 100 cm^{-1}, ν_{C-C} et ν_{C-N} aromatique; 810, 690 cm^{-1}, δ_{CH}; 1 520 cm^{-1}, $\nu_{NO_2\,asym}$; 1 340 cm^{-1}, $\nu_{NO_2\,sym}$.

Le même produit peut être obtenu à partir du bromure de N-phénacyle-3-(*p.*cumyl)-pyridazinium, comme suit:

On dissout 1,99 g sel quaternaire (XI) et 1,23 g de chlorure de picryle dans 20 ml DMSO; on mélange les deux solutions et on laisse refroidir le mélange sur de la glace; on ajoute ensuite 0,75 ml de triéthylamine. On agite le mélange coloré en vert pendant 30 min et on ajoute 0,5 ml pipéridine. On laisse reposer pendant 4 heures à température ambiante et on traite le mélange réactionnel par de l'acide acétique 2 n. On filtre le précipité obtenu, de couleur rouge, on le lave à l'eau, à l'éther. Après recristallisation dans du DMSO on obtient des cristaux rouges identiques à (IX).

e) *2-(p.cumyl)-6,8-dinitro-pyridazino [3,2-a]-isoindole* (X)

On introduit 0,6 g produit (IX) dans 2 ml acid sulphurique concentré et on chauffe le mélange au bain marie, pendant 10 min, on ajoute ensuite de l'eau. On observe la séparation de cristaux rouges et blancs (acide benzoïque). On filtre le précipité obtenu, on le chauffe plusieurs fois avec de l'eau afin d'éliminer l'acide benzoïque et on recristallise le produit rouge obtenu dans du DMFA. Cristaux rouges foncés. P.f. 310°C. Rd. 0,17 g (36%).

Analyse: $C_{20}H_{16}N_4O_4$ (376,4)	C%	H%	N%
Calculé	63,82	4,29	14,89
Trouvé	63,65	4,10	14,95

Spectre IR (KBr): 3 000 cm^{-1}, ν_{CH}; 2 930, 2 850 cm^{-1}, ν_{CH_2}; 1 625, 1 580, 1 560, 1 480, 1 350, 1 275, 1 240 cm^{-1}, ν_{C-C} et ν_{C-N} aromatique; 1 520 cm^{-1}, $\nu_{NO_2\,asym}$; 1 320 cm^{-1}, $\nu_{NO_2\,sym}$; 820, 740 cm^{-1}, δ_{CH}.

Spectre RMN (F_3C—COOH), δ ppm: singulet 9,70 (2H, H_m+H_n); doublet 9,4 (1H, H_d), $J_{d,c}=9$ Hz; doublet 9,15 (1H,H_d), $J_{c,d}=9$ Hz; doublet 8,87 (2H, H_b), $J_{b,a}=8,5$ Hz); doublet 7,77 (2H, H_a), $J_{a,b}=8,5$ Hz; singulet 6,97 (1H,H_p); multiplet 3,00 (CH); doublet 1,25 (6H, $2CH_3$).

f) *3-(p.cumyl)-pyridazinium-2,4-dinitrophényl-benzoyl méthylure* (XII)

On dissout 1,99 g (XI) et 1 g de 2,4-dinitrochlorbenzène dans 10 ml DMSO, on mélange les deux solutions et on ajoute 1,5 ml de triéthylamine. On agite une heure, on ajoute de l'eau. On dissout le précipité obtenu dans du DMSO en chauffant à 80°C et on ajoute de l'eau pour reprécipiter le produit. On obtient des cristaux verts foncés. P.f. 115°C. Rd. 1,2 g (50%).

Analyse: $C_{27}H_{21}N_4O_5$ (482)	C%	H%	N%
Calculé	67,22	4,56	11,64
Trouvé	67,62	4,70	11,75

4. Conclusions

On a réussi à obtenir les 3-phényl- et 3-cumyl-pyridazinium ylures à carbanions disubstitués (VI), (VII), (VIII) et (XII) en traitant les 3-aryl-pyridazinium-phénacylures (I) ... (IV) par des chloronitrodérivés aryliques tels que le chlorure de picryle et le 2,4-dinitrochlorbenzène.

On a déterminé les structures des produits obtenus par voie chimique et spectrale.

Reçue le 12 mars 1976

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Organique et Macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Petrovanu M., Mai Van Tri, Bărboi V., Rev. Roum. de chimie, **21**, *5*. 717—725. (1976).
2. Petrovanu M., Mai Van Tri, Bul. Inst. polit. Iaşi, **XXI (XXV)**, *3-4*, s.II, 53 (1975).
3. Kröhnke F., Schmeiss A., Chem. Ber., **70**, 1728 (1937).
4. Augstein W., Kröhnke F., Ann., *697*, 158 (1966).
5. Reuschling D. B., Kröhnke F., Chem. Ber., **104**, 2103, 2110 (1971).

PIRIDAZINIU ILIDE

X. Acţiunea cloro-nitro derivaţilor arilici asupra fenil- şi cumil-piridaziniu ilidelor

(Rezumat)

Prin tratarea 3-aril-piridaziniu-fenacililidelor (I) ... (IV) cu clorura de picril şi 2,4-dinitroclorbenzen s-au obţinut o serie de 3-fenil- şi 3-cumil-piridaziniu ilide carbanion disubstituite de tipul (VI), (VII), (VIII) şi (XII).

S-au determinat structurile produşilor obţinuţi prin metode chimice şi spectrale.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 54.07 ; 661.8—44 ; 615.7

SYNTHESES OF ANTICANCEROUS COMPOUNDS

XX. SYNTHESES OF NEW N-MUSTARDS ON ACYLATED DERIVATIVES OF N-(*p*-AMINOBENZOYL)-ASPARAGINE SUPPORTS, WITH POTENTIAL ANTITUMOURAL ACTIVITY

BY

C. H. BUDEANU and VALERIU ŞUNEL

1. Introduction

Among the chimioterapics used for treatments of malign tumours the N-mustards are particularly important. The toxicity and selectivity of N-mustards depend in a great extent on the support nature.

Generally, some compounds which exist in organism either as such or combined (such as aminoacids, hormones, metabolites, etc.) may improve the chimioterapic indices when used as supports.

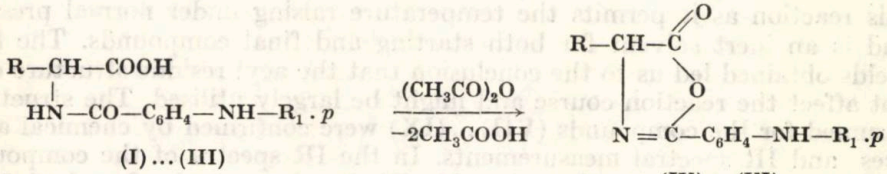
This fact determined some authors [1] ... [5] to synthesise N-mustards with simple peptides or *p*-amino-benzoyl-glutamic acid residue as support [6] ... [8].

In previous papers [9] ... [14] a new series of N-mustards on peptide support have been prepared starting from acylated derivatives of N-(*p*-aminobenzoyl)-L-asparagic acid via corresponding Δ^2-oxazolinones.

2. Results and Discussion

In the present paper the synthesis of new di-(β-chloro-ethyl)-amides having their active group on a N-[*p*-(acylamino)-benzoyl]-L-asparagine residue support is reported.

We started from N-[*p*-(formylamino)-benzoyl]-L-asparagine (I), N-[*p*-(acetylamino)-benzoyl]-L-asparagine (II) and N-[*p*-(chloroacetylamino)-benzoyl]-L-asparagine (III), whose synthesis was described in a previous paper [12]. By treating them with acetic anhydride the ring closure took place at the α-carboxyl group with a water molecule removal which resulted in formation of N-acyl-Δ^2-oxazolinones-5 (IV) ... (VI):



(I) ... (III) (IV) ... (VI)

(I) ... (VI) R = H_2N—CO—CH_2— ; R_1 = HCO—, CH_3CO—, $ClCH_2CO$—

The products (IV) ... (VI) were obtained in yields between 40.5 and 42.5%. Their melting points are constant.

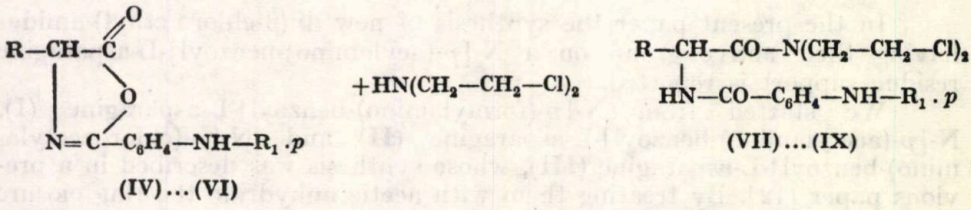
The structures of Δ^2-oxazolinones (IV) ... (VI) were elucidated by means of the elemental analysis as well as IR spectral measurements. The IR spectra show absorption bands characteristic of C=O group at 1 675... 1 800 cm^{-1}. The wide band within the 2 500 ... 3 700 cm^{-1} range is due to vibration of —NH groups, while the absorption maximum at about 1 620 cm^{-1} is attributable to the C=N band. The absorption bands characteristic of *para*-disubstituted benzene ring are to be found within the 805 ... 845 cm^{-1} range.

The toxicity of N-mustards is known to increase due to the unshared electrons on the nitrogen atom. These electrons were blocked by several methods, such as their implication in an amidic conjugation system [8], [17]. The substances with such structures proved to be more stable and might constitute the inactive forms of drug „transport" which penetrate into the tumoural cells *in vivo* and convert themselves into the active di-(β-chloroethyl)-amine forms owing to some reactions proceeding probably at this level.

By taking these results into account, our purpose was to synthesise new types of alkylating peptides in which the chlorine atoms availability is much diminished.

The great affinity to many nucleophilic reagents of the Δ^2-oxazolinones-5 synthesised [9] ... [16] by us previously determined us to accomplish they reaction between N-acyl-Δ^2-oxazolinones-5 (IV) ... (VI) and di-(β-chloroethyl)-amine and generalize the method of grafting the N-mustard group on a peptide support.

By the reaction between Δ^2-oxazolinones-5 (IV) ... (VI) and di-(β-chloroethyl)-amine in dioxane medium three N-mustards were obtained on acylated derivatives of N-(*p*-aminobenzoyl)-L-asparagine as carriers structures (VII) ... (IX) :



(IV) ... (VI) (VII) ... (IX)

(VII) ... (IX) R= H_2N—CO—CH_2—; R_1= HCO—, CH_3CO—, $ClCH_2CO$—

In our opinion the anhydrous dioxane is an adequate solvent for this reaction as it permits the temperature raising under normal pressure and is an inert solvent for both starting and final compounds. The high yields obtained led us to the conclusion that the acyl residue structure does not affect the reaction course and might be largely utilised. The structures assumed for the compounds (VII) ... (IX) were confirmed by chemical analyses and IR spectral measurements. In the IR spectra of the compounds (VII) ... (IX) the amide (I) and amide (II) bands are to be found at 1 620 ... 1 660 cm^{-1} and 1 520 ... 1 535 cm^{-1}, respectively. The three compounds

show absorption bands within the 720 ... 735 cm^{-1} range which are attributable to the C—Cl valence bonds in the di-(β-chloroethyl)-amine group.

3. Experimental

a) *2-[p-(formylamino)-phenyl]-4-(β-amidomethyl)-Δ²-oxazolinone-5* (IV)

5.5 g (0.02 moles) of N-[*p*-(formylamino)-benzoyl]-L-asparagine (I) and 18 ml acetic anhydride in a flask provided with refrigerator, were heated under refluxing on a water bath. A homogeneous solution was formed. After cooling a yellow product separated. A mixture consisting in 150 ml anhydrous ethylic ether and 250 ml anhydrous petroleum ether was added to the reaction mixture in the flask under stirring. After stirring for another 15 min the liquid was removed by decantation. The remaining resineus product was washed repeatedly with anhydrous ethylic ether until a fine dispersion was obtained. After filtering the product was washed with anhydrous ethylic ether and dried in a vacuum oven for 15 hours at 40° ... 45°C. A yellow product was thus obtained in 45% yield, melting at 198°...200°C. It is insoluble in benzene, ethylic, ether petroleum ether and carbon tetrachloride, soluble in hot dioxan and cold dimethylformamide.

Analyses: $C_{12}H_{11}N_3O_4$	C%	H%	N%
Calculated:	55.17	4.21	16.09
Found:	55.41	4.52	16.20
	55.35	4.43	16.27

The IR spectrum (KBr): 2 500 ... 3 500 cm^{-1}, wide band with maxima at 3 325 cm^{-1}, 3 500 cm^{-1} ν_{N-H} amidic; 1 760 cm^{-1} $\nu_{C=O}$; 1 088 cm^{-1} ν_{C-O-C}; 1 625 cm^{-1} $\nu_{C=N}$ 815, cm^{-1} *para*-disubstituted benzene ring.

b) *2-[p-(acetylamino)-phenyl]-4(β-amidomethyl)-Δ²-oxazolinone-5* (V)

This compound was prepared similarly to that described above, by using 5.8 g (0.02 moles) of N-[*p*-(acetylamino)-benzoyl]-L-asparagine (II) and 18 ml acetic anhydride. A colorless product was obtained in 42.5% yield melting at 168° ... 170°C. The solubilities are identical to those of the product (IV).

Analyses: $C_{13}H_{13}N_3O_4$	C%	H%	N%
Calculated:	56.72	4.72	15.27
Found:	57.00	5.04	15.43
	56.96	4.93	15.45

The IR spectrum (KBr): 2 500 ... 3 550 cm^{-1} a wide band with maxima at 3 100 cm^{-1}, 3 320 cm^{-1}, ν_{N-H} amidic; 1 770 cm^{-1}, 1 800 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$; 1 084 cm^{-1}, $\nu_{C=N}$; 805 cm^{-1} *para*-disubstituted benzene ring.

c) *2-[p-(chloroacetylamino)-phenyl]-4-(β-amidomethyl)-Δ²-oxazolinone-5* (VI)

This compound was prepared similarly to that described above, by using 3.3 g (0.010 moles) of N-[*p*-(chloroacetylamino)-benzoyl]-L-asparagine (III) and 16 ml acetic anhydride. A yellow product was thus obtained in 40.5%, melting at 188° ... 190°C.
The solubilities are identical to those of the product (IV).

Analyses: $C_{13}H_{12}ClN_3O_4$	C%	H%	N%
Calculated:	50.42	3.87	13.57
Found:	50.86	3.98	13.81
	50.76	4.01	13.79

The IR spectrum (KBr): 2 500 ... 3 700 cm^{-1} a wide band with maxima at 3 250 cm^{-1}, 3 500 cm^{-1}, ν_{N-H} amidic; 1 675 cm^{-1}, 1 770 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$; 1 090 cm^{-1}, ν_{C-O-C}; 1 620 cm^{-1}, $\nu_{C=N}$; 808 cm^{-1} *para*-disubstituted benzene ring.

d) *α-N-di-(β-chloroethyl)-diamide of N'-[p-(formylamino)-benzoyl]-DL-asparagic acid* (VII)

2.61 g (0.01 moles) compound (IV), 20 ml anhydrous dioxan and 2.84 g (0.02 moles) di-(β-chloroethyl)-amine were heated in a flask provided with a refrigerator, for one hour at 50° ... 60°C. A homogeneous solution was formed. Dioxan was distilled under low pressure at 40° ... 45°C. The remaining viscous product was solved in 25 ml ethanol, which was then distilled under low pressure. The resulting resinous product was then distilled under low pressure. The resulting resinous product was obtained as a yellow solid product by washing repeatedly with anhidrous ethylic ether followed by drying in a vacuum oven for 10 hours at 40°C. The melting point was 198° ... 200°C. This compound is soluble in dimethylformamide and insoluble in water, benzene, ethylic ether, petroleum, ether, chloroform, and carbon tetrachloride. The yield was of 31%.

Analyses: $C_{16}H_{20}Cl_2N_4O_4$	C%	H%	N%	Cl%
Calculated :	47.64	4.96	13.89	17.60
Found :	47.85	5.06	14.11	17.92
	47.96	5.14	14.05	17.88

The IR spectrum (KBr) : 3 090 cm^{-1}, 3 240 cm^{-1}, $\nu_{N=H}$ amidic ; 1 620 cm^{-1}, 1 645 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ amidic ; 1 530 cm^{-1} amidic II band ; 825 cm^{-1} *para*-disubstituted benzene ring.

e) *α-N-di-(β-chloroethyl)-diamide of the N'-[p-(acetilamino)-benzoyl]-DL-asparagic acid* (VIII)

This compound was obtained similarly to the compund (VII), starting from 2.75 g (0.01 moles) product (V), 25 ml anhydrous dioxan and 2.84 g (0.02 moles) di-(β-chloroethyl)-amine. A solid, light-yellow product was obtained in 33.8% yield, melting at 168° ... 170°C and having the solubilities similar to those of the compound (VII).

Analyses: $C_{17}H_{22}Cl_2N_4O_4$	C%	H%	N%	Cl%
Calculated :	48.92	5.72	13.42	17.02
Found :	49.10	5.94	13.70	17.40
	49.04	5.88	13.83	17.39

The IR spectrum (KBr) : 2 400 ... 3 500 cm^{-1} wide band with maxima at 3 125 cm^{-1}, 3 300 cm^{-1}, ν_{N-H} amidic ; 1 630 cm^{-1}, 1 660 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ amidic ; 1 535 cm^{-1} amide II band ; 825 cm^{-1} *para*-disubstituted benzene ring ; 720 cm^{-1}, ν_{C-Cl} .

f) *α-N-di-(β-chloroethyl)-diamide of the N'-[p-(chloroacetylamino)-benzoyl]-DL-asparagic acid* (IX)

This compound was obtained similarly to the compound (VII), starting from 3 g (0.01 moles) product (VI), 25 ml anhidrous dioxan and 2.84 g (0.02 moles) di-(β-chloroethyl)-amine. A needle-crystaline, light-yellow product was obtained in 32.4% yield, melting at 148° ... 149°C and having the solubilities similar to those of the compound (VII).

Analyses: $C_{17}H_{21}Cl_3N_4O_4$	C%	H%	N%
Calculated :	45.18	4.65	12.40
Found :	45.42	4.76	12.50
	45.36	4.79	12.56

The IR spectrum (KBr) : 3 120 cm^{-1}, 3 270 cm^{-1}, ν_{N-H} amidic ; 1 625 cm^{-1}, 1 650 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ amidic ; 1 525 cm^{-1} amide II band ; 820 cm^{-1} *para*-disubstituted benzene ring ; 720 cm^{-1}, 745 cm^{-1}, ν_{C-Cl} .

4. Conclusions

N-acyl-Δ^2-oxazolinones-5 derived from N-(*p*-aminobenzoyl)-L-asparagine were obtained by applying the cyclization reaction to some N-acyl-derivatives of L-asparagine.

The di-(β-chloroethyl)-amine group was grafted on the molecules of some L-asparagine derivatives, new N-mustards with biologicaly interesting structural features being thus obtained.

The structures of the synthesised compounds were confirmed by elemental analyses and IR spectral measurements. The absorption bands characteristic of both functional groups and some valence vibrations were identified.

Received, May 19, 1976

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Macromolecular and Organic Chemistry

REFERENCES

1. Паулюконис А. А., Карпавичиус К. И., Килдишева О. В., Кнунянц И. Л., Изв. АН СССР, ОХН, 2777 (1968).
2. Bergel F., Stock J. A., J. Chem. Soc., 4563 (1957).
3. Паулюконис А. А., Карпавичиус К. И., Килдишева О. В., Кнунянц И. Л., Изв. АН СССР, ОХН, 133 (1969).
4. Скодинская Е. Н., Егужинская В. П., Васина О. С., Курдюмова К. Н., ЖОХ, **32**, 1205 (1966).
5. Szekerke M., Wade R., Bergel F., J. Chem. Soc., 1907 (1965).
6. Budeanu C. H., Druţă I. D., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. IC, **18**, 225 (1972).
7. Budeanu C. H., Druţă I. D., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. IC, **14** 183 (1968).
8. Druţă I. D., Budeanu C. H., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. IC, **19**, 71 (1973).
9. Budeanu C. H., Şunel V., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. IC, **17**, 297 (1971).
10. Budeanu C. H., Şunel V., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. IC, **18**, 169 (1972).
11. Budeanu C. H., Şunel V., Iancu I., Dăneţ D., Dăneţ R., Rev. Medico-Chirurgicală Iaşi, **77**, 817 (1973).
12. Budeanu C. H., Şunel V., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. IC, **20**, 199 (1974).
13. Budeanu C. H., Şunel V., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. IC, **20**, 207 (1974).
14. Budeanu C. H., Şunel V., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. IC, **20**, 59 (1974).
15. Budeanu C. H., Şunel V., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, s. IC, **15**, 67 (1969).
16. Budeanu C. H., Şunel V., An. Şt. Univ. „Al. I. Iaşi", s. IC, **16**, 87 (1979).
17. Arnold H., Bourseaux F., Angew. Chem., **70**, 539 (1958).

SINTEZE DE SUBSTANŢE ANTICANCEROASE

XX. Sinteza unor noi azotiperite cu suport de derivaţi acilaţi ai N-(*p*-aminobenzoil)-L-asparaginei şi cu o potenţială activitate antitumorală

(Rezumat)

În scopul obţinerii de noi substanţe cu posibilă activitate biologică s-au sintetizat azotiperite derivate de la N-(*p*-aminobenzoil)-L-asparagină prin deciclizarea unor N-acil-Δ^2-oxazolinone-5 sub acţiunea di-(β-cloretil)-aminei.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. U. 66.095.252 ; 547.497.1

CYCLIZATION REACTIONS OF SOMES LACTYLTHIOSEMICARBAZIDES

BY

EUGENIA COMANIŢĂ, MARIA TUTOVEANU, SILVIA VASILIU and M. VÂŢĂ

1. Introduction

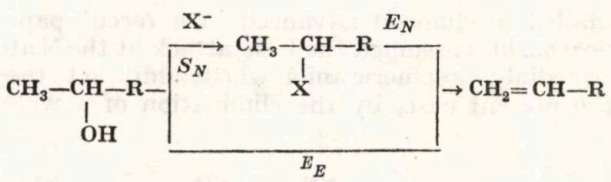
The fact is known that the hydrazides of the carboxylic acids are capable of nucleophilic additions to isothiocyanates. The π-electron delocalizations on O, C and N atoms accounts for the polarization of C—N bond where the addition takes place preferentially. This reaction is largely applied, being characteristic not of hydrazides only but also of other different reagents having mobile H atoms.

Thus, based on the addition to isothiocyanic esters a large variety of compounds have been prepared whose technical and biological uses were studied with increasing interest [1] ... [4].

In previous papers the syntheses were reported of some acylthiosemicarbazides obtained by the reaction of some carboxylic acid hydrazides with isothiocyanates or ammonia sulfocyanide [5] ... [8]. In one of the reported papers [9] some considerations have been made on the benzylic acid hydrazide which when converted into thiosemicarbazide keeps the tertiary alcoholic group unchanged.

2. Theoretical Results

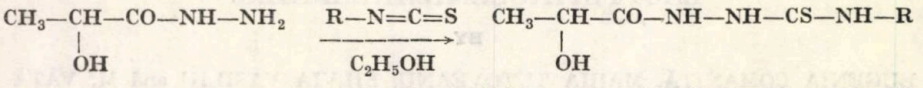
Taking again the idea of using the hydrazides of some α-hydroxylated acids in reaction with isothiocyanates our attention was turned to the lactic acid hydrazide. The presence of hydroxyethyl group which is regained in thiosemicarbazides as well as in the products of their cyclization suggests the possibility of its passing to a double bond :



A convenient way towards vinyl monomers seems thus approachable the difficulties being already known in obtaining the acrylic hydrazide [10] ... [12] by a direct synthesis via the acrylilthiosemicarbazide.

The first stage of the experiments described in the present paper required the obtaining in high yields of the lactic ester and the corresponding hydrazide. In this connection literature data were rather poor [13] ... [15].

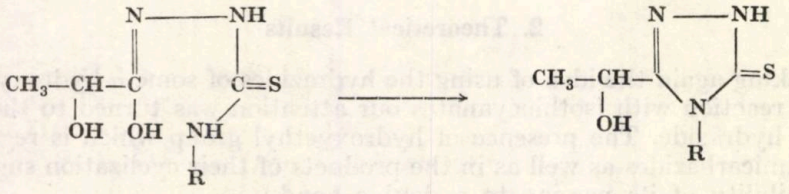
A method of lactic acid esterification in the presence of gaseous hydrogen chloride was developed, which provided the necessary amounts of ester of acceptable purity and in good yield. The following stage, namely the reaction with hydrazine hydrate, was trouble some due to the difficulty of separating lactic hydrazide, a syrupy hardly separable liquid [16], [17]. The compound thus obtained was used to synthesize acylthiosemicarbazides. In this purpose the lactic hydrazide as ethanolic solution was treated with the stoichiometric amount of isothiocyanic ester. The reaction takes place according to the following scheme :



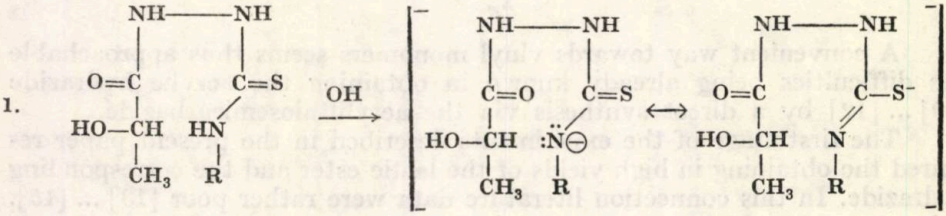
R : Ph . *p*-Cl-Ph, *p*-tolil, *p*-C_2H_5O-Ph, $CH_2=CH-CH_2-$

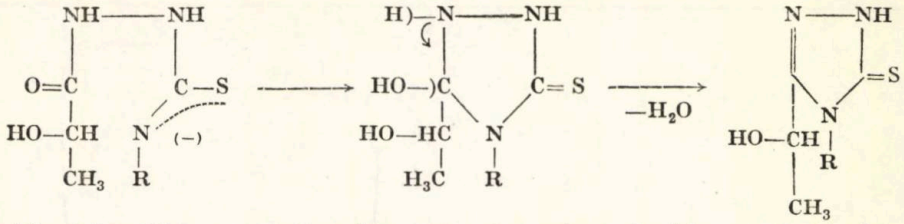
The 4-aryl-substituted-1-(α-hydroxypropionyl)-thiosemicarbazides are white crystalline substances with decomposition tendency above the melting points. As regards the chemical behaviour the compounds of such a type show a particular reactivity. Of a special interest are the cyclization reactions which can lead to heterocycles of the triazole [18], [19], thiadiazole [20], [21] and oxadiazole [22] groups, depending on the working conditions. The 4-substituted 1-lactyl-thiosemicarbazides mentioned above were submitted to cyclodehydration in two ways :

a) The cyclization in the alkali presence (diluted sodium hydroxide) according to the F r o m m and T r n k a's method [18] led to 3-(α-hydroxyethyl)-4-aryl-s-triazole-5-thiones. The water elimination is supposed to take place between the imidic OH group at C 1 and H atom at N 4 :



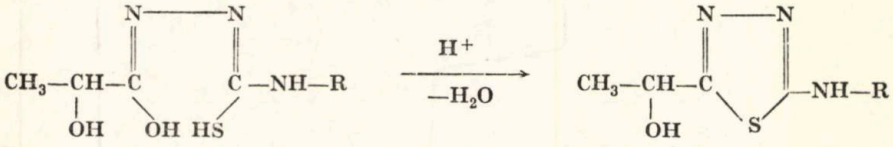
A more detailed mechanism advanced in a recent paper for carbophenoxythiosemicarbazides assumed the base attack at the N atom with formation of an intermediate mesomeric anion whose addition to the C=O group is followed, in the present case, by the elimination of a water molecule :



2. 

The triazolthiones of the above structure show double reactivity due to the thioamidic tautomery.

b) By carrying out the cyclization in cold concn. H_2SO_4 medium 2-arylamino-5-(α-hydroxyethyl)-thiadiazoles were obtained. Dehydration proceeds according to the following scheme :



The reaction is initiated by the attack of the proton binding at the N atom, the CO group being simultaneously activated for addition. After water elimination in the presence of a base (concn. ammonia) the base-thiadiazole is released.

Table 1

The Lactic Acids Derivatives and their Characteristics

Nr.	Product	Molecular formula	M.p. °C	Recryst. solvent	N%	
					calc.	found
1	1-Lactyl-4-phenyl-thiosemicarbazide	$C_{10}H_{13}N_3O_2S$	190	DMF+H_2O	17,57	17,28
2	3-(α-hydroxyethyl)-4-phenyl-s-triazole-5-thione	$C_{10}H_{11}N_3OS$	210	C_2H_5OH+H_2O	19,00	18,70
3	2-(Phenylamino)-5-(α-hydroxyethyl)-1,3,4-thiadiazole	$C_{10}H_{11}N_3OS$	105	H_2O	19,00	19,04
4	1-Lactyl-4-(*p*-chlorophenyl)-thiosemicarbazide	$C_{10}H_{12}N_3O_2SCl$	253	DMF+H_2O	15,35	15,45
5	1-Lactyl-4-allyl-thiosemicarbazide	$C_7H_{13}N_3O_2S$	127	CH_3OH+$C_6H_5CH_3$	20,68	20,67
6	3-(α-Hydroxyethyl)-4-allyl-s-triazole-5-thione	$C_7H_{11}N_3OS$	117,5	C_6H_6	22,70	22,83
7	1-Lactyl-4-(*p*-ethoxyphenyl)-s-triazole-5-thione	$C_{12}H_{17}N_3O_3S$	199	DMF+H_2O	14,80	14,78
8	3-(α-hydroxyethyl)-4-(*p*-ethoxyphenyl)-s-triazole-5-thione	$C_{12}H_{15}N_3O_2S$	220	DMF+H_2O	15,84	16,06
9	2-(*p*-Ethoxyphenylamino)-5-(α-hydroxyethyl)-1,3,4-thiadiazole	$C_{12}H_{15}N_3O_2S$	235	DMF+H_2O	15,84	16,19
10	1-Lactyl-4-(*p*-tolyl)-thiosemicarbazide	$C_{11}H_{15}N_3O_2S$	169	C_2H_5OH+H_2O	16,60	17,36
11	3-(α-hydroxyethyl)-4-(*p*-tolyl)-s-triazole-5-thione	$C_{11}H_{13}N_3OS$	197	C_2H_5OH+H_2O	17,87	18,02
12	2-(*p*-Tolyl)-5-(α-hydroxyethyl)-1,3,4-thiadiazole	$C_{11}H_{13}N_3OS$	221	DMF+H_2O	17,87	17,80

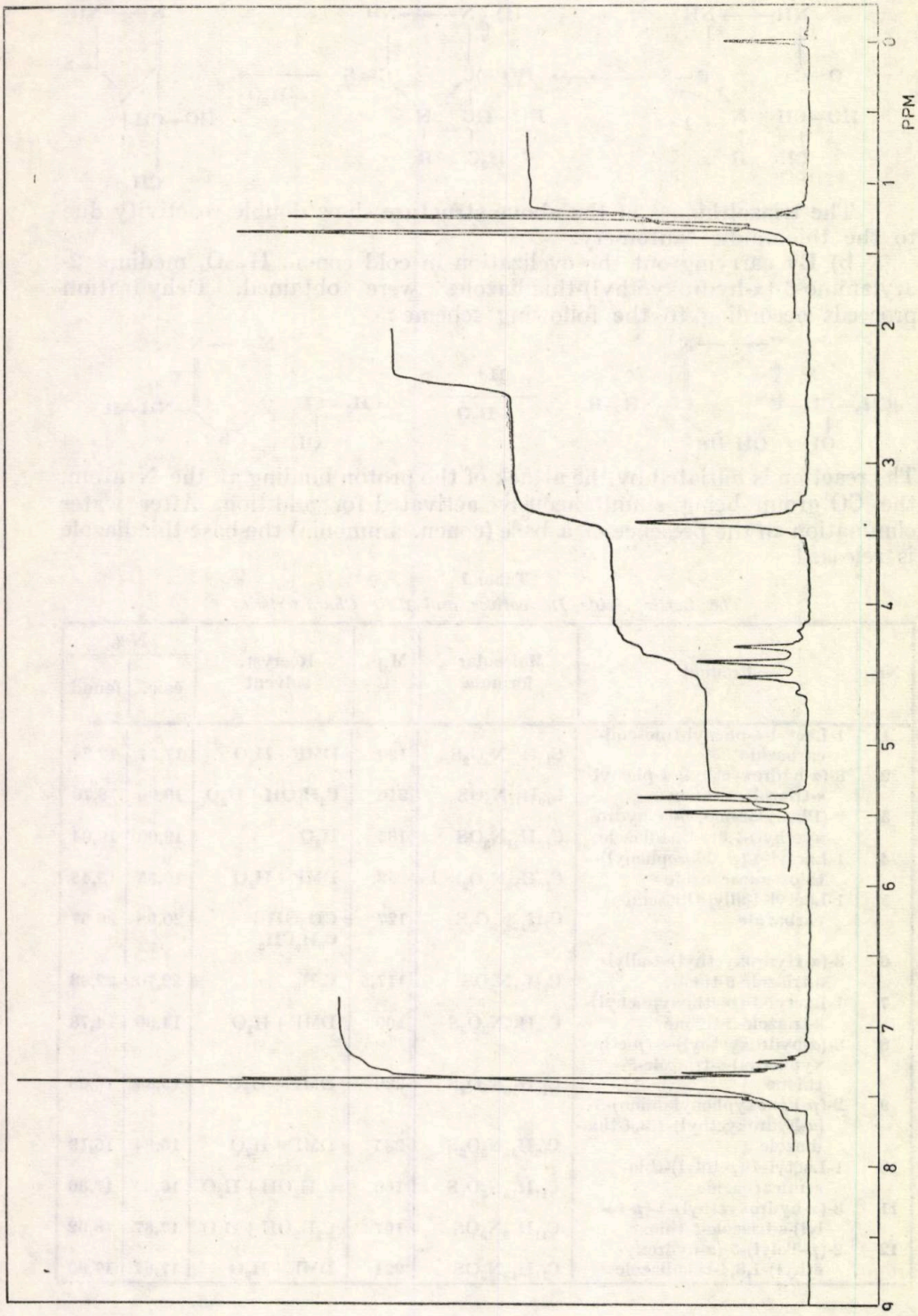


Fig. 1. — The NMR spectrum of 3-lactyl-4-phenyl-s-striazole-5-thione.

In Table 1 the synthesized substances are listed as well as some of their characteristic data.

The structure of the above mentioned compounds was elucidated by means of both elemental analysis (Table 1) and spectral measurements. In the spectrum of 1-lactyl-4-allyl-thiosemicarbazide the characteristic absorptions $\nu_{C=O}$ (the amide I band), ν_{O-H} and two ν_{N-H} are to be found at 1 690, 3 430, 3 200 and 3 285 cm^{-1}, respectively. For the cyclization products the disappearance is noticed of the ν_{CO} band due to the cyclodehydration. The ν_{O-H} and ν_{N-H} bands are to be found at frequences higher than 3 100 cm^{-1}.

For 3-lactyl-4-phenyl-s-triazole-5-thione the NMR spectrum was also recorded (Fig. 1).

The peaks at 1.20 ; 3.35 ; 4.35 ; 5.35 and 7.35 ppm are in accordance with the protons existing in triazolethione.

3. Experimental

a) *Ethyl lactate*

100 g lactic acid are solved in 350 ml abs. ethanol, the cold solution being then saturated with gaseous hydrogen chloride. The reaction mixture is then refluxed for three hours with continuous gas bubbling. The residue obtained after removing the ethanol excess is neutralized with sodium carbonate and the resulted sodium chloride precipitated with ethylic ether. The pure ester is obtained by fractional distillation.

b) *Lactic hydrazide*

The ethyl lactate is treated with 100% hydrazine hydrate taken in a small excess and the reaction mixture heated on a water bath for 2 ... 3 hours. The volatile fraction is removed by distilling under vacuum on the water bath. The lactic hydrazide remains in the flask as a syrupy liquid whose IR spectrum shows the ν_{CO} and ν_{OH} absorption bands at 1 670 and 3 315...3 320 cm^{-1} respectively.

c) *1-Lactyl-4-phenyl-thiosemicarbazide*

12.98 g phenyl-isothiocyanate are added to 10 g lactic hydrazide solved in 50 ml ethanol. The reaction mixture is heated on water bath under intermittent stirring for an hour. Even during the reaction course the thiosemicarbazide separates as crystalls. The precipitate is filtered and washed with ethanol or ether. By recrystallization from DMF and water the pure product is obtained.

d) *3-(α-Hydroxyethyl)-4-phenyl-s-triazole-5-thione*

22 g 1-lactyl-4-phenyl-thiosemicarbazide and 270 ml diluted NaOH are heated on a water bath for an hour. After cooling the resulting solution is acidified with hydrogen chloride. By stirring with the glass rod, the triazole crystallization is accelerated. After recristallizing from a 1 : 1 ethanol-water mixture a product melting at 210°C is obtained.

e) *2-Phenylamino-5-(α-hydroxyethyl)-thiadiazole*

10 g 1-lactyl-4-phenyl-thiosemicarbazide finely powdered is solved gradually in 50 ml sulphuric acid at a temperature below 0°C, being then maintained under cooling for 5 ... 6 hours. The thiadiazole precipitates by adding concn. ammonia. The pure product is obtained by purification from water.

4. Conclusions

In order to obtain vinyl monomers the synthesis was carried out of some compounds with α-hydroxyethyl-rest capable of elimination reactions. Using the lactic hydrazide as starting compound the following product types were obtained :

1. By addition to isothiocyanic esters 4-substituted-1-lactyl-thiosemicarbazides have been prepared.

2. These intermediates were submitted to cyclization in diluted sodium hydroxide leading to 4-substituted-3-(α-hydroxyethyl)-s-triazole-5-thiones.

3. Another mode of cyclization was accomplished in the presence of concn. H_2SO_4 to arylamino-thiadiazoles.

4. The structures of above compounds have been elucidated by IR spectral measurements.

Received, July 29, 1977

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic and
Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Marckwald W., Bott A., Ber. dtsch. Ges., **29**, 2916 (1896).
2. Buu Hoi N. P., Xuong N. D., Nam N. H., C. R. Ac. Sci., Paris, **238**, 295 (1954).
3. Runti C., Collino F., Boll. chim. farmac., **100**, 837 (1961).
4. Misra V. S., Varma R. S., J. Ind. Chem. Soc., **40**, 799 (1962).
5. Comaniţă E., Tutoveanu M., Bul. Inst. polit. Iaşi, XV (XIX), *1 — 2*, 89 — 97 (1969).
6. Tutoveanu M., Comaniţă E., Andrei A., Bul. Inst. polit. Iaşi, XVII (XXI), *3 — 4*, s.II, 89 (1971).
7. Tutoveanu M., Comaniţă E., Steinberg, S., Bul. Inst. polit. Iaşi, XVIII (XXII), *3 — 4*, s.II, 113 (1972).
8. Matei I., Comaniţă E., Bul. Inst. polit. Iaşi, XII (XVI), *3 — 4*, 175 (1966).
9. Matei I., Comaniţă R., Bul. Inst. polit. Iaşi, XII (XVI), *1 — 2*, 189 (1966).
10. Godtfredsen W. Q., Vangedal S., Acta Chem. Scand., **9**, 1498 (1955).
11. Harada R., Kondo H., Chem. Soc. Japan, **41**, 2521 (1968).
12. Hirao I., Nippon Kagaku Zasshi, 88, 574 (1967); Chem. Abstr., **68**, 78207 w (1968).
13. Schreiner L., A., **197**, 12 (1879).
14. Wislicenus J., A., **125**, 58 (1863).
15. Brüggen N., A., **148**, 227 (1868).
16. Curtius T., Franzen H., B., **35**, 3240 (1902).
17. Curtius T., J. pr., (2), **95**, 181 (1917).
18. Fromm E., Trnka A., A., **442**, 150 (1924).
19. Girard M., C. R. Ac. Sci., Paris, **225**, 458 (1947).
20. Pulvermacher G., Ber. dtsch. chem. Ges., **29**, 2812 (1893).
21. Goerdeler J., Ohm J., Tegtmeyer O., Ber. dtsch. Ges., **89**, 1534 (1956).
22. Silberg A., Cosma N., St. şi cerc. chim. (Cluj), **1**, 155 (1959).
23. Budeanu C., Gavriliuc A., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XVIII, *2*, s.IC, 183 (1972).

REACŢII DE CICLIZARE A UNOR LACTILTIOSEMICARBAZIDE

(Rezumat)

Se prezintă o serie de 1-lactil-tiosemicarbazide-4-substituite, prin intermediul cărora s-a trecut la produşi de ciclizare. În prezenţa hidroxidului de sodiu diluat s-au preparat 3-(1-hidroxietil)-5-mercapto-s-triazoli-4-R-substituiţi. În mediu de acid sulfuric concentrat, la temperatură coborîtă, lactiltiosemicarbazidele au fost transformate în 2-arilamino-5-(α-hidroxietil)-tiadiazoli. Structura compuşilor de mai sus a fost confirmată prin măsurători spectrale. În vederea sintezei tiosemicarbazidelor se propun variante îmbunătăţite de obţinere a esterului şi hidrazidei lactice.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 547.86

RECHERCHES SUR LES BENZO(*f*)QUINOLÉINIUM-YLURES

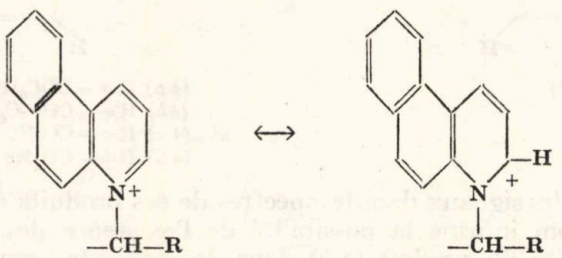
II. CYCLOADDITION DES BENZO(*f*)QUINOLÉINIUM-YLURES AUX COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES ACTIVÉS

PAR

EUGENIA RUCINSCHI, DO NHAT VAN, I. DRUŢĂ
et
I. ZUGRĂVESCU
Membre correspondant de l'Académie
de la République Socialiste de Roumanie

1. Introduction

Dans un travail antérieur [1] on a étudié les synthèses de quelques benzo(*f*)quinoléinium-ylures. On pouvait supposer, par analogie avec d'autres N-ylures [2] ... [4], que les benzo(*f*)quinoléinium-ylures se comportent comme des dipoles 1,3-par rapport aux agents dipolarophiles, conduisant aux produits de cycloadditions :



(1) (1 *a*)

2. Partie théorique

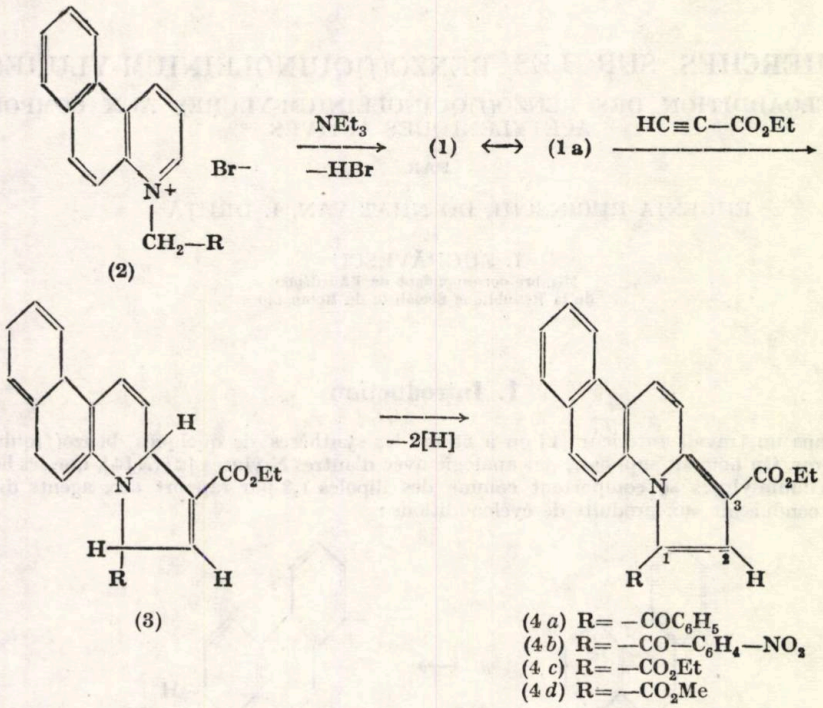
Dans une première étape on a étudié le comportement des ylures de structure (1), avec des composés acétyléniques activés, comme le propiolate d'éthyle et l'acétylènedicarboxylate de méthyle.

À cause de l'instabilité des ylures à carbanion monosubstitués, les réactions de cycloaddition ont été effectuées *in situ* à partir des sels qui en présence de triéthylamine en solution chloroformique mettent en liberté les benzo(*f*)quinoléinium-ylures.

Les réactions de cycloaddition avec le propiolate d'éthyle conduisent aux composées pour lesquels on a envisagé, dans un première approximatione, les structures (3). Mais les analyses spéctrales ont démontré que le processus de cycloaddition est accompagné d'une élimination 1,3 des deux

atomes d'hydrogène ce qui a comme résultat final l'apparition des produits pyrrolo-(1,2-a)-benzo(*f*)quinoléinique (4).

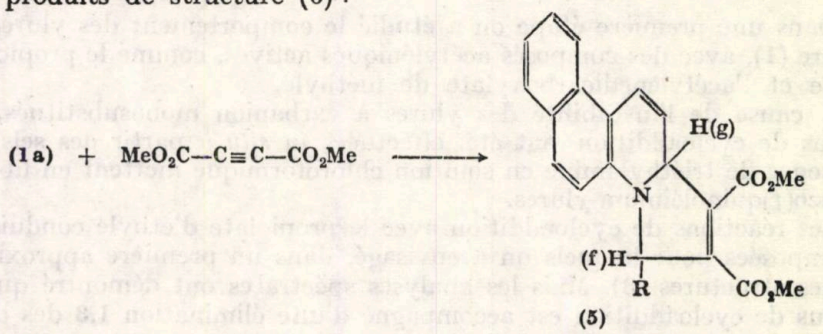
Les spectres RMN des produits (4 *a*) et (4 *d*) montrent pour $CO_2CH_2CH_3$ un triplet (3 H) et un quadriplet 2 H, tandis que pour (4 *c*), deux groupements $-CO_2CH_2CH_3$ distincts caracterisés sous la forme d'un triplet (6 H) et deux quadriplets (2 × 2 H).

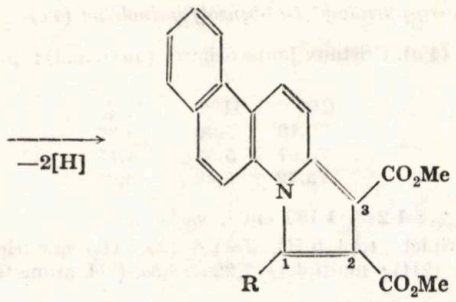


L'absence des signaux dans les spectres de ces produits dans le domaine $\delta = 0 \ldots 7{,}32$ ppm infirme la possibilité de l'existence des structures (3).

L'insolubilité du produit (4 *b*) dans les solvents organiques n'a pas permis l'enregistrement du spectre RMN.

Dans des conditions expérimentales analogues, les benzo(*f*)-quinoléinium-ylures traitées par l'acétylènedicarboxylate de méthyle conduisent aux produits de structure (6) :





(6 *a*) R= —CO—C_6H_5
(6 *b*) R= —CO—C_6H_4—NO_2
(6 *c*) R= —CO_2Et
(6 *d*) R= —CO_2Me

On observe aussi dans ce cas un processus similaire de déhydrogénation.

Les spectres RMN des produits (6 *a*, 6 *c*, 6 *d*), grâce aux nombres et l'intensité des signaux infirme les structures de type (5); l'absence des signaux correspondants aux protons H_f et H_g plaide en faveur de la structure pyrrolo-(1,2-a)-benzo(*f*)quinoléinique.

3. Partie expérimentale

Les produits des cycloadditions 3+2 dipolaires ont été préparés d'après une méthode générale, à savoir, à une solution contenant 0,01 mol. de sel (1) en 20 ml chloroforme on ajoute 0,01 mol. agent diénophylique et sous agitation 0,01 mol. triéthylamine en 10 ml chloroforme. On lave la solution chloroformique avec de l'eau, on la sèche sur du Na_2SO_4 anhydre, on distile l'exces de solvent et on récristallise le produit obtenu.

a) 1-*Benzoyl-3-carbéthoxy-pyrrolo-(1,2-a)benzo(f)quinoléine* (4 *a*)

On l'obtient par la méthode générale à partir du bromure de N-phénacyl-benzo(*f*)quinoléinium et du propiolate d'éthyle. Cristaux jaunes (récristallisés dans un mélange chloroforme-acétone); p.f. 245° ... 246°C.

Analyse: $C_{26}H_{19}NO_3$ (393)

	C%	H%	N%
Calculé	79,38	4,83	3,56
Trouvé	78,92	4,96	3,78
	79,24	5,15	3,89

IR (KBr): 1 695 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ estér.}$: 1 630 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ carbonyl.}$: 1 554, 1 512, 1 460 cm^{-1}, $\nu_{C-C\ aromat.}$: 1 243, 1182, 1 158 cm^{-1}, $\nu_{C-O-C\ estér.}$.

RMN ($CDCl_3$): δ=ppm. triplet=1,38 (3H), J=7 Hz les protons du position 3, quadriplet=4,37 (2H), J=7 Hz (CH_2), multiplet=7,3 ... 8,63 (14 H aromatiques).

b) *1-p.Nitrobenzoyl-3-carbéthoxy-pyrrolo-(1,2-a)-benzo(f)-quinoléine* (4 *b*)

On l'obtient d'une maniére analogue à (4 *a*). Cristaux oranges (benzène); p.f. 295°C.

Analyse: $C_{26}H_{18}N_2O_5$ (438)

	C%	H%	N%
Calculé	71,23	4,10	6,39
Trouvé	71,21	3,78	6,47
	70,84	3,67	6,54

IR (KBr): 1 710 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ estér.}$; 1 636 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ carbonyl.}$; 1 537, 1 335 cm^{-1}, ν_{NO_2}; 1 248 cm^{-1}, ν_{C-O-C}.

c) *1,3-Dicarbéthoxy-pyrrolo-(1,2-a)-benzo(f)quinoléine* (4 *c*)

Mode opératoire analogue à (4 *a*). Cristaux jaunes-claires (méthanol); p.f. 187° ... 188°C.

Analyse: $C_{22}H_{19}NO_4$ (361)

	C%	H%	N%
Calculé	73,13	5,26	3,87
Trouvé	72,87	5,57	4,15
	72,72	5,42	4,27

IR (KBr): 1 700 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$; 1 248, 1 193 cm^{-1}, ν_{C-O-C}.

RMN ($CDCl_3$): δ = ppm. triplet = 1,43 (6H), J = 6,8 ($2\times CH_3$) quadriplet = 4,38, J = = 6,8 ($2\times CH_2$); quadriplet = 4,41 (2H); multiplet = 7,32 ... 8,54 (9H aromatiques).

d) *1-Carbométhoxy-3-carbéthoxy-pyrrolo-(1,2-a)-benzo(f)-quinoléine* (4 *d*)

Cristaux jaunes (CH_3OH); p.f. 171° ... 172°C.

Analyse: $C_{21}H_{17}NO_4$ (347)

	C%	H%	N%
Calculé	72,62	4,89	4,03
Trouvé	72,18	4,85	4,15
	72,25	4,73	4,29

IR (KBr): 1 702 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$; 1 190, 1 163 cm^{-1}, ν_{C-O-C}.

RMN ($CDCl_3$): δ = ppm. triplet = 1,44 (3H), J = 7 Hz, (CH_3 position 3), singulet = 3,93 (3H), (CH_3 position 1), quadriplet = 4,38 (2H), J = 7 Hz (CH_2 position 3), multiplet = 7,45 ... 8,58 (9H aromatiques).

e) *1-Benzoyl-2,3-dicarbométhoxy-pyrrolo-(1,2-a)-benzo(f)quinoléine* (6 *a*)

On l'obtient par la méthode générale à partir du sel quaternaire et l'acétylènedicarboxylate de méthyle. Cristaux jaunes ($CH_3OH + CH_3—CO—CH_3$); p.f. 266° ... 267°C.

Analyse: $C_{27}H_{19}NO_5$ (437)

	C%	H%	N%
Calculé	74,14	4,34	3,20
Trouvé	73,80	4,04	4,49

IR (KBr): 1 738, 1 761 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ estér.}$; 1 634 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ carbonyl.}$; 1 221, 1 197, 1 168 cm^{-1} ν_{C-O-C}.

RMN ($CDCl_3$): δ = ppm. singulet = 3,44 (3H position 2), singulet = 3,92 (3H position 3), multiplet = 7,4 ... 8,1 (10H aromatiques), multiplet = 8,4 ... 8,68 (3H aromatiques).

f) *1-p.Nitrobenzoyl-2,3-dicarbométhoxy-pyrrolo-(1,2-a)-benzo(f)quinoléine* (6 *b*)

Cristaux oranges (benzène); p.f. 301°C.

Analyse: $C_{27}H_{18}N_2O_7$ (482)

	C%	H%	N%
Calculé	67,21	3,73	5,80
Trouvé	67,30	3,95	5,65
	67,42	3,86	5,53

IR (KBr): 1 737 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ estér.}$; 1 638 cm^{-1}, $\nu_{C=O\ carbonyl.}$; 1 537, 1 342 cm^{-1}, ν_{NO_2}; 1 240, 1220 cm^{-1}, ν_{C-O-C}.

g) *1-Carbéthoxy-2,3-dicarbométhoxy-pyrrolo-(1,2-a)-benzo(f)quinoléine* (6 *c*)

Cristaux jaunes claires (CH_3OH); p.f. 199° ... 200°C.

Analyse: $C_{23}H_{19}NO_6$ (401)

	C%	H%	N%
Calculé	68,14	4,69	3,45
Trouvé	68,10	4,55	3,57
	68,55	4,27	3,68

IR (KBr): 1 727, 1 700 cm^{-1} $\nu_{C=O\ estér.}$; 1 282, 1 164 cm^{-1} ν_{C-O-C}.

RMN ($CDCl_3$): δ = ppm. triplet = 1,36 (3H), J = 7 Hz, (CH_3 position 1), singulet = 3,82, (3H, CH_3 position 3), singulet = 3,93, (3H, CH_3 position 2), quadriplet = 4,37 (2H), J = 7 Hz, (CH_2 position 2), multiplet = 7,4 ... 8,45 (8H).

h) *1,2,3-Tricarbométhoxy-pyrolo-(1,2-a)benzo(f)quinoléine* (6 *d*)

Cristaux jaunes claires (CH_3CN); p.f. 234° ... 235°C.

Analyse: $C_{22}H_{17}NO_6$ (391)

	C%	H%	N%
Calculé	67,51	4,34	3,58
Trouvé	67,32	4,63	3,42
	67,25	4,47	3,28

IR (KBr): 1 741, 1 705 cm^{-1} $\nu_{C=O\ estér.}$; 1 232, 1 188 cm^{-1} ν_{C-O-C}.

RMN ($CDCl_3$): δ = ppm. singulet = 3,92 (3H, CH_3 position 1), singulet = 3,96 (3H, CH_3 position 3), singulet = 4,12 (3H, CH_3 position 2), multiplet = 7,47 ... 8,56 (8H aromatiques).

Reçue le 30 juin 1976

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Organique et
Macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Do Nhat Van, Rucinschi E., Druță I., Zugrăvescu I., Bul. Inst. polit., Iași, XXIII (XXVII), *3 — 4*, s. II, 51 (1977).
2. Zugrăvescu I., Rucinschi E., Surpățeanu G., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, **16**, s. IC, 41 (1970).
3. Rucinschi E., Gabe I., Zugrăvescu I., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, **16**, s. IC, 49 (1970).
4. Sauciuc A., Druță I., Petrovanu M., Rev. Roum. Chim., **16**, 1789 (1971).
5. Farnum D. G., Alaimo R. J., Duston J. M., J. Org. Chem., **32**, 1130 (1967).
6. Kröhnke F., Zecher W., Chem. Ber., **95**, 1129 (1962).

CERCETĂRI ASUPRA BENZO(*f*)CHINOLINIUM-ILIDELOR

II. Cicloadiția benzo(*f*)chinolinium-ilidelor la compuși acetilenici activi

(Rezumat)

Prin acțiunea propiolatului de etil și a acetilendicarboxilatului de metil saupra benzo(*f*)-chinoiliniumlidelor se obțin produși de cicloadiție de structură pirolo-(1,2-a)-benzo(*f*)chinolină (4) și (6).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 678 -13; 678.744.322

COPOLIMERIZAREA GRUPELOR FINALE NESATURATE DIN P.V.C. CU CLORURA DE VINIL

DE

ADRIAN CARACULACU, EMIL BURUIANĂ
și FLORIN DOBRE

1. Introducere

În lucrarea noastră anterioară [1] am arătat că în urma procesului de întrerupere a polimerizării radicalice a clorurii de vinil, în polimer pot să apară o serie de grupe finale nesaturate. Drept modele pentru aceste grupe finale au fost propuse următoarele : 3-clorpenten-1 ; 4-clorpenten-1 ; 1,3-diclorpenten-1 ; 2,3-diclorpenten-1 ; 2,4-diclorpenten-1 ; 1,4-diclorpenten-1 ; 1-clorpenten-2 ; 1,2-diclorpenten-2 și 1,1-diclorpenten-2.

Aceste modele au fost sintetizate și caracterizate prin RMN [2], [3] în vederea punerii în evidență în PVC.

În acest fel s-au identificat în PVC [4] grupe finale nesaturate de tipul : 3-clorpenten-1 ; 2,3-diclorpenten-1 și/sau 4-clorhex $n-2$; 1,2-diclorpenten-2 și/sau 3,4-diclorhexen-2.

Inexistența celorlalte grupe finale nesaturate nu exclude posibilitatea formării lor în cursul procesului de polimerizare și a consumării în reacție cu radicali prezenți în sistem.

Într-o lucrare anterioară [5] am demonstrat că modelele mono- și disubstituite asimetric la dubla legătură reacționează cu inițiatorii de polimerizare în timp ce modelele disubstituite simetric nu reacționează. De asemenea s-a demonstrat că 2,4-diclorpenten-1 și 3-clorpenten-1 copolimerizează cu clorura de vinil [6], [7].

În lucrarea de față ne-am propus să urmărim dacă celelalte modele de grupe finale nesaturate se pot sau nu consuma în timpul procesului de polimerizare. Acest scop a fost urmărit prin încercarea de copolimerizare a clorurii de vinil cu modelele mai sus menționate.

2. Rezultate și discuții

Modelele de grupe finale nesaturate din PVC care au fost încercate la copolimerizare cu clorura de vinil sînt următoarele :

(I) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2$ 2,4-diclorpenten-1,

(II) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2$ 3-clorpenten-1,

(III) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}$ 1,3-diclorpenten-1,

(IV) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2$ 2,3-diclorpenten-1,

(V) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}$ 1,4-diclorpenten-1,

(VI) $CH_3-CH_2-CH=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}$ 1,2-diclorpenten-2,

(VII) $CH_3-CH_2-CH=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}$ 1-clorpenten-1.

Formarea copolimerului poate fi urmărită prin compararea benzii CH_3 din spectrul RMN al copolimerului cu cele ale probelor martor de PVC. În condițiile măsurătorilor efectuate de noi se pot decela pînă la 1% grupări CH_3. În urma acestui studiu se constată că modelele 2,4-diclorpenten-1 și 3-clorpenten-1 copolimerizează cu clorura de vinil formînd copolimeri ce prezintă la punctul de ramificare clor și respectiv hidrogen legat de un carbon terțiar (Cl_T, H_T). Structura copolimerilor este următoarea :

$$-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle \underset{|}{CH_2}\\ \underset{|}{CH-Cl}\\ \underset{|}{CH_3}}{\underset{|}{CCl}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}- \quad \text{și} \quad -CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle \underset{|}{CH-Cl}\\ \underset{|}{CH_2}\\ \underset{|}{CH_3}}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-$$

Spectrul RMN (fig. 1) al copolimerului format din clorură de vinil și 10% (molar) 2,4-diclorpenten-1 prezintă un dublet caracteristic grupării CH_3 din model, la cîmp mai înalt față de gruparea CH_2. Copolimerul cu hidrogen terțiar a fost obținut prin copolimerizarea clorurii de vinil cu 10% (molar) 3-clorpenten-1. Spectrul RMN al copolimerului redus cu $LiAlH_4$ (fig. 2) indică un grad de ramificare de 7,34% (molar) bazat pe banda grupării CH_3 centrată la $\delta = 0{,}9$ ppm.

Produșii obținuți în urma copolimerizării clorurii de vinil cu modelele (III) ... (VII) au un spectru RMN identic cu cel al PVC-ului obținut în probele martor (fig. 3). De asemenea banda CH_2 centrată la $\delta = 1{,}22$ ppm nu este modificată ca în copolimerul cu 10% 2,4-diclorpenten-1 ceea ce permite să se tragă concluzia că aceste modele nu copolimerizează. Faptul că modelul 2,4-diclorpenten-1 copolimerizează cu clorura de vinil ar putea justifica inexistența acestui tip de grupă finală, nesaturată în PVC, care în urma procesului de copolimerizare ar conduce la structuri cu Cl_T. Într-o lucrare anterioară [6] s-a demonstrat absența Cl_T în PVC ceea ce sugerează ideea că acest tip de grupă finală nesaturată nu apare în PVC. Pentru modelul de grupă finală nesaturată 3-clorpenten-1 din PVC lucrurile sînt mai greu de explicat deoarece acest model a fost găsit în PVC dar totodată el și copolimerizează.

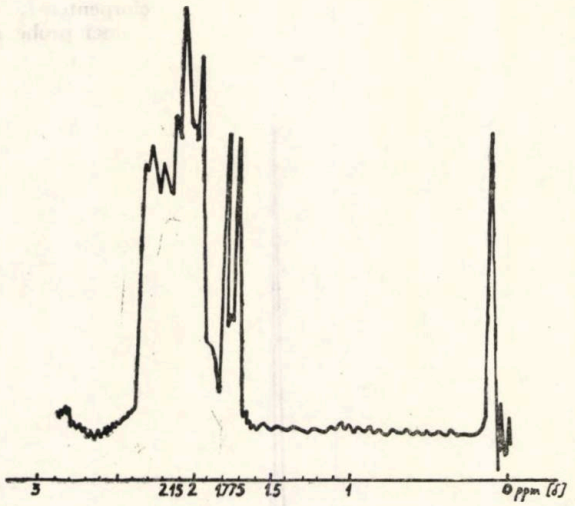


Fig. 1. — Spectrul RMN al copolimerului clorură de vinil-2,4-diclorpenten-1, 10% molar.

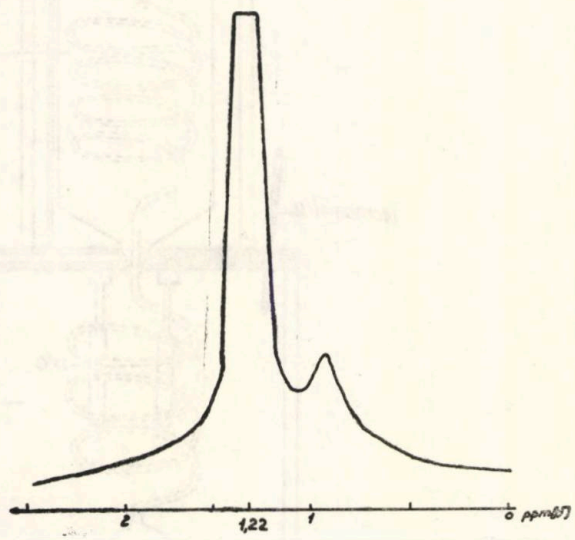


Fig. 2. — Spectrul RMN al copolimerului clorură de vinil-3-clorpenten-1, 7,34% molar, după reducere cu $LiAlH_4$.

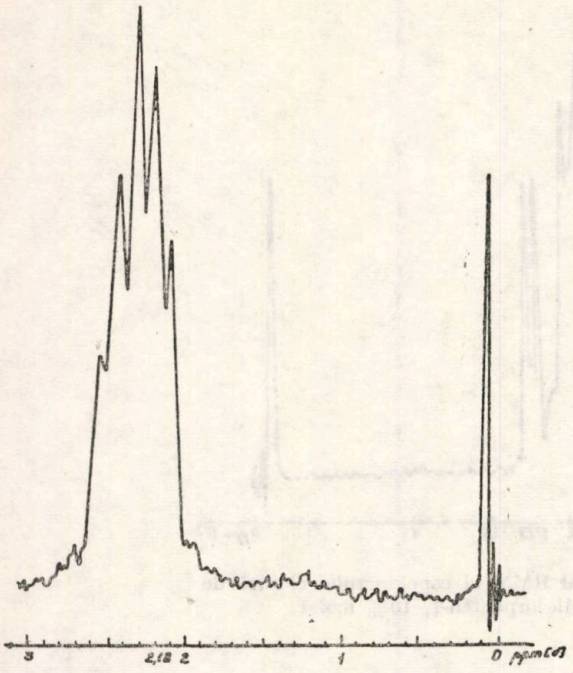


Fig. 3. — Spectrul RMN al copolimerului clorură de vinil-2,3-diclorpenten-1, identic cu cel al unei probe martor de PVC.

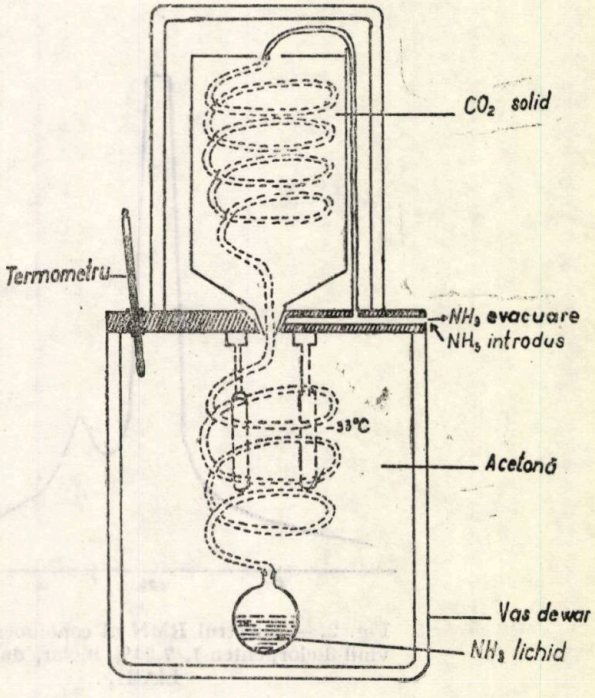


Fig. 4.—Instalația de copolimerizare la rece a clorurii de vinil cu micromodelele de grupe finale nesaturate din PVC.

3. Partea experimentală

Modelele de grupe finale au fost sintetizate conform metodei descrise în [1]. Copolimerizările și polimerizarea probei martor de PVC s-au efectuat în fiole de sticlă de 5 ml, sub argon, cu tri-n-butil-bor ca inițiator, în instalația reprezentată în fig. 4. Reacția a fost condusă timp de patru zile la —33°C. În acest timp se constată că probele martor polimerizează total, în timp ce amestecurile de copolimerizat prezintă o ușoară opalescență, de aceea a fost necesară ridicarea temperaturii la 35°C, cu o lampă de 500 W, la o distanță de 15 cm, timp de 270 de ore, cînd s-au obținut conversii de 5%. Copolimerul cu 3-clorpenten-1 s-a sintetizat cu peroxid de benzoil ca inițiator la 60°C, timp de 72 de ore.

Măsurătorile RMN s-au efectuat cu un aparat Jeol NMC 60 MHz la 150°C folosind ca solvent monoclorbenzenul.

4. Concluzii

1. Grupele finale nesaturate din PVC de tipul 2,4-diclorpenten-1 și 3-clorpenten-1 copolimerizează cu clorura de vinil și deci se pot consuma în timpul procesului de polimerizare.

2. Grupele finale nesaturate din PVC de tipul 2,3-diclorpenten-1 ; 1,2-diclorpenten-2 ; 1,3-diclorpenten-1 ; 1,4-diclorpenten-1 și 1-clorpenten-2 nu copolimerizează cu clorura de vinil și deci ar putea fi găsite în PVC.

3. Datorită faptului că în PVC au fost găsite grupe finale de tipul 3-clorpenten-1 ; 2,3-diclorpenten-1 și/ sau 4-clorhexen-2 ; 1,2-diclorpenten-2 și/sau 3,4-diclorhexen-2 rezultă că posibilitatea formării grupelor finale nesaturate de tipul 1,3-diclorpenten-1, 1,4-diclorpenten-1 și 1-clorpenten-2 pare puțin probabilă.

4. Modelele de grupe finale nesaturate din PVC adăugate la clorura de vinil inhibă procesul de polimerizare, deci, prezența grupelor finale nesaturate în PVC poate juca un rol în autoinhibarea procesului de polimerizare.

5. Evidențierea prezenței grupei finale de tip 3-clorpenten-1, în produsul final, deși ea poate copolimeriza, conduce la concluzia că această grupă ar putea apare în cantități mai mari. Este de asemenea posibil ca viteza de copolimerizare a grupei finale de tipul 3-clorpenten-1 să fie mai scăzută în cazul în care aceasta este legată de un lanț macromolecular.

Primită la 29 mai 1976

Institutul de chimie macromoleculară „P. Poni", Iași

BIBLIOGRAFIE

1. Caraculacu A. A., Bezdadea E. C., Rev. Roum. Chim., 14, 1171 (1969).
2. Bezdadea E. C., Buruiană E. C., Caraculacu A. A., Europ. Polym. J., 7, 1649 (1971).
3. Bezdadea E. C., Buruiană E. C., Istrate-Robilă G., Caraculacu A. A., Europ. Polym. J., 9, 445 (1973)
4. Caraculacu A. A., Bezdadea E. C., J. Polym. Sci., (sub tipar).

5. Buruiană E. C., Bezdadea E. C., Robilă G., Caraculacu A. A., date nepublicate.
6. Caraculacu A. A., Bezdadea E. C., Istrate G., J. Polymer Sci., A_1-8, 1239 (1970).
7. Bezdadea E., Braun D., Buruiană E., Caraculacu A., Istrate-Robilă G., Angew. Makromol. Chem., 37, *550*, 34—35 (1974).

COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED END-GROUPS FROM PVC WITH VINYL CHLORIDE

(Summary)

It has been studied the copolymerization capacity of unsaturated end-groups models of PVC with vinyl chloride using tri-n-butyl-boron as initiator. It has been found that 2,4-dichloropentene-1 and 3-chloropentene-1 do copolymerize with vinyl chloride, whereas 1,3-dichloropentene-1 ; 2,3-dichloropentene-1 ; 1,4-dichloropentene-1 ; 1,2-dichloropentene-2 and 1-chloropentene-2 do not copolymerize.

The structure of copolymers was determined by NMR. It has been demonstrated that some of unsaturated end-groups of PVC can disappear during polymerization, copolymerizing with PVC macroradicals.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 547.53.024 : 665.547.7

ARIL-AMINAREA ACIDULUI 1-AMINO-4-BROM-ANTRACHINON-2-SULFONIC CU ACID *o*-TOLIDIN-N-(4-NITRO-FENIL-2-SULFONIC)

DE

GH. LUPUȘOR ȘI VALERIA GORDUZA

1. Introducere

Proprietățile interesante ale coloranților antrachinonici obținuți prin aril-aminarea acidului 1-amino-4-brom-antrachinon-2-sulfonic (acid bromaminic) cu derivați substituiți de *o*-dianisidină și *o*-tolidină [1] fac oportun un studiu cinetic al reacției, în vederea stabilirii parametrilor optimi.

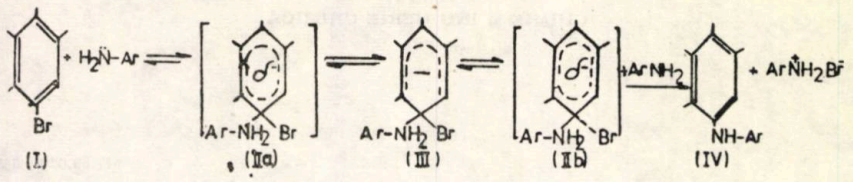
În lucrarea de față se efectuează un studiu cinetic al reacției de aril-aminare a acidului bromaminic cu acid *o*-tolidin-N-(4-nitro-fenil-2-sulfonic).

Acidul *o*-tolidin-N-(4-nitro-fenil-2-sulfonic) a fost obținut prin condensarea *o*-tolidinei cu acid 4-nitro-clorbenzen-2-sulfonic, în raport molar 1 : 1 [2].

2. Partea teoretică

Reacția de substituție a atomului de brom din poziția 4 a acidului 1-amino-4-brom-antrachinon-2-sulfonic cu resturi de amine aromatice decurge relativ ușor datorită prezenței în moleculă a doi substituenți electro-acceptori, grupa $-SO_3H$ în poziția 2 și grupa $=CO$ în poziția 10. Acești substituenți micșorează densitatea de electroni la atomul de carbon din poziția 4 și favorizează reacțiile nucleofile în această poziție. Substituția este facilitată și datorită faptului că grupa $-SO_3H$ conferă acidului bromaminic solubilitate în apă.

Are loc, probabil, o substituție nucleofilă bimoleculară. Formarea noii legături precede ruperea celei vechi, prin schimbarea hibridizării la centrul de reacție de la sp^2 la sp^3. Formarea unui intermediar de tip (III) este plauzibilă pentru că în moleculă există grupe atrăgătoare de electroni în pozițiile menționate anterior, grupe care fixează sarcina negativă a complexului. Etapa determinantă de viteză o constituie formarea intermediarului (III). Expulzarea bromului, sub formă de HBr, are loc în etapa următoare, în prezența unui acceptor adecvat. În calitate de acceptor poate servi chiar amina luată în exces [3] ... [5] :

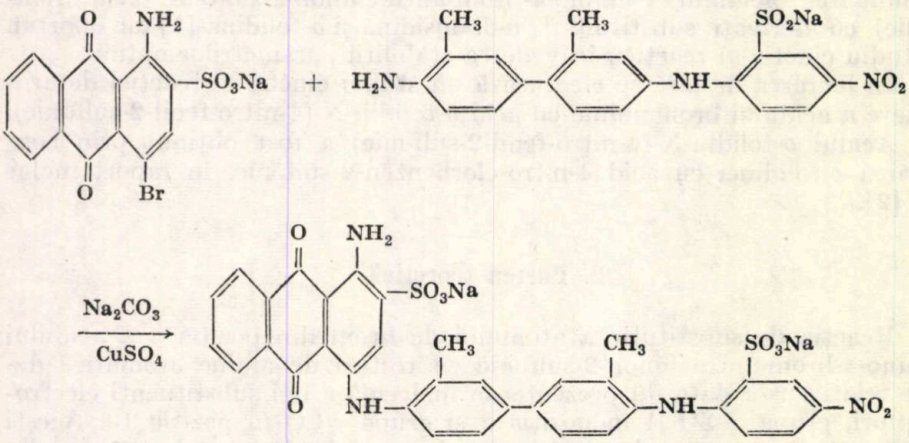


Condensarea acidului bromaminic cu acid *o*-tolidin-N-(4-nitrofenil-2-sulfonic) s-a efectuat în condițiile reacției U l l m a n [6], în mediu apos, la temperaturi cuprinse între 20° și 95°C, în prezență de $CuSO_4$, cu rol catalitic.

Conform indicațiilor din literatură pentru condensarea acidului bromaminic cu anilina [7], [8], produsele secundare posibile, care rezultă în urma unor reacții de hidroliză, dehalogenare și biarilare în cantități neglijabile, nu influențează cursul determinărilor cinetice.

Cromatografia pe hîrtie a indicat ca produs de reacție compusul arilaminat. Cantitățile formate s-au determinat spectrofotometric.

S-a urmărit gradul de avansare a reacției, prin dozarea în timp a produsului de reacție, într-un număr de probe termostatate la temperatura determinării, conform schemei de reacție :



S-au efectuat determinări pentru raport molar amină : acid bromaminic 3 : 1, la trei temperaturi. S-au calculat constantele vitezelor de reacție din panta dreptelor de coordonate log (a_i/b_i) și t, ale ecuației :

$$\log \frac{a_0 - x_i}{b_0 - x_i} = \frac{a_0 - b_0}{2{,}303} kt + \log \frac{a_0}{b_0},$$

în care : $a_i = a_0 - x_i$ și $b_i = b_0 - x_i$ reprezintă concentrația la momentul t, în amestecul de reacție, a acidului *o*-tolidin-N-(4-nitro-fenil-2-sulfonic) și, respectiv,a acidului bromaminic, [mol. l^{-1}] ; a_0, b_0 — concentrațiile inițiale, [mol. l^{-1}] ; x_i — gradul de avansare a reacției, [mol. l^{-1}].

Rezultatele acestor determinări sînt redate în tabelul 1 și fig. 1.

Tabelul 1

Temperatura °C	t min	a_i mol . l^{-1}	b_i mol . l^{-1}	x_i mol . l^{-1}	k $l . mol^{-1} . min^{-1}$
20	0	0,1000	0,033	0	$2{,}24 . 10^{-2}$
	60	0,0958	0,0288	0,0042	
	120	0,0914	0,0244	0,0086	
	180	0,0886	0,0216	0,0114	
	240	0,0868	0,0198	0,0132	
	300	0,0835	0,0165	0,0165	
60	0	0,1000	0,033	0	$3{,}30 . 10^{-2}$
	60	0,0949	0,0279	0,0051	
	120	0,0908	0,0238	0,0092	
	240	0,0841	0,0171	0,0159	
	300	0,0806	0,0136	0,0194	
95	0	0,1000	0,033	0	$5{,}22 . 10^{-2}$
	60	0,0905	0,0235	0,0095	
	120	0,0858	0,0188	0,0142	
	240	0,0790	0,012	0,021	

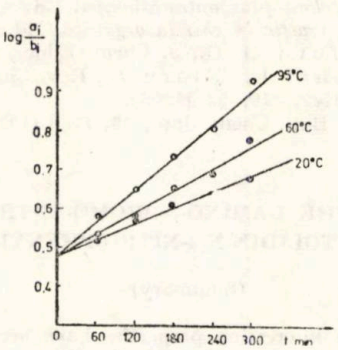


Fig. 1

3. Partea experimentală

Determinările s-au efectuat într-un balon prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent de reflux şi baie termostatată. S-au prelevat probe de 1 ml la intervale de 60 min. Probele extrase s-au diluat cu 30 ml apă şi s-au fotocolorimetrat (fotocolorimetru FKM). Concentraţia produsului de reacţie s-a determinat prin măsurarea extincţiei la $\lambda = 604$ mμ (filtru galben), prin extrapolare pe curba etalon, trasată în prealabil. Concentraţia acidului bromaminic s-a determinat prin aceeaşi metodă, la $\lambda = 485$ mμ (filtru verde).

Analiza cromatografică s-a efectuat pe hîrtie Whatman nr. 1, în sistem ascendent, utilizînd ca solvent un amestec n-butanol : etanol : amoniac 10% (6 : 2 : 3). Valorile R_f obţinute au fost de 0,72 pentru acidul bromaminic şi 0,86 pentru produsul de reacţie.

4. Concluzii

1. S-a efectuat un studiu cinetic al reacției de aril-aminare a acidului bromaminic cu acid *o*-tolidin-N-(4-nitro-fenil-2-sulfonic), (raport molar 1 : 3), la temperaturile de 20°, 60° și 95°C, prin aplicarea unor metode de analiză spectrofotometrică și cromatografică.

2. S-au determinat constantele vitezei de reacție la temperaturile menționate. S-a remarcat o creștere puternică a vitezei de reacție cu creșterea temperaturii.

Primită la 5 martie 1976

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie organică
și macromoleculară

BIBLIOGRAFIE

1. Lupușor Gh., Gorduza V., *Noi coloranți antrachinonici obținuți prin aril-aminarea acidului bromaminic cu derivați substituiți de o-tolidină și o-dianisidină.* Simpozionul de inginerie chimică, Piatra-Neamț, 1973.
2. Lupușor Gh., Gorduza V., Secure V., Bul. Inst. polit. Iași, XVII (XXI), *1 — 2*, s.II, 71 (1971).
3. Reichel I., *Tehnologia coloranților antrachinonici.* Ed. Acad. R.P.R., Buc., 1962, 431.
4. Badea F., *Mecanisme de reacție în chimia organică.* Ed. Șt., Buc., 1971, 269 — 277.
5. Bunnet J. F., Crockford H. D., J. Chem. Educ., **33**, *11*, 553 (1956).
6. Sanielevici H., Reichel I., Floru L., Rev. Chim., **20**, *10*, 717 (1969).
7. Bacon R.G.R., Quart. Rev., **19**, 95 (1965).
8. Tranh Dinh Tuong, Bull. Chem. Jap., **43**, 1763 (1970).

ARYLAMINATION OF THE 1-AMINO-4-BROMO-ANTRACHINON-2-SULPHONIC ACID WITH THE *o*-TOLIDIN-N(4-NITRO-PHENYL-2-SULFONIC) ACID

(Summary)

Antrachinone dyes with interesting properties have been obtained by arylamination of the 1-amino-4-bromo-antrachinon-2-sulphonic acid with substituted tolidines.

The reaction of substitution of the bromide atom in the position 4 of 1-amino-4-bromo-antrachinon-2-sulphonic acid with aromatic amine residues proceeds rather easily due to the presence of the two electrono-withdrawing substituents, namely the $-SO_3H$ group in the position 2 and the $=CO$ group in the position 10.

A kinetic study of the arylamination reaction of the bromaminic acid with *o*-tolidin-N-(4-nitro-phenyl-2-sulfonic) acid (mole ratio = 1 : 3) was performed at temperatures of 20°, 60° and 95°C.

The arylamination course was followed by means of paper chromatography.

The concentration of the product was estimated spectrometrically.

The reaction rate constants for the above mentioned temperatures have been determined.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 547.466 ; 547.53.024

THE REACTION BETWEEN *o*-AMINOTHIOPHENOL AND ARYLISOTHIOCYANATES

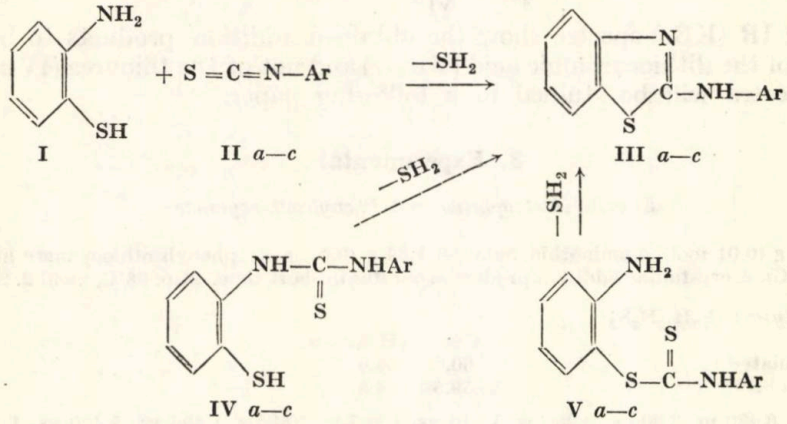
INFLUENCE OF THE TEMPERATURE

BY

BORIS ARVENTIEV and TATIANA NICOLAESCU

1. Introduction

În 1887 A. W. H o f m a n n [1] carried out the reaction between *o*-aminothiophenol (I) and phenylisothiocyanate (II *a*) by heating the reaction mixture at a certain temperature wich did not mentioned. The autor pointed out that a strong evolution of SH_2 took place during this reaction. The reaction product hardened as a crystalline mass by cooling. The pure compound obtained by repeated crystallizations in alcohol had the melting point of 159°C and the 2-phenylaminobenzothiazole (2-anilinobenzothiazole) structure (III *a*):



a : Ar = C_6H_5, *b* : Ar = *m*-tolyl, *c* : Ar = *o*-tolyl

The same 2-phenylaminobenzothiazole was obtained in 1973 by A. D o n c h e and coworkers [2] by reacting the compounds I and II *a* in boiling xylene for 30...60 min.

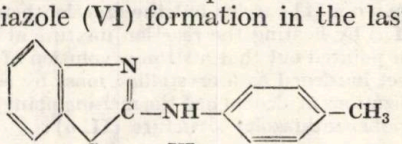
2. Results and Discussions

Since many aromatic compounds containing the $-NH_2$ or $-SH$ groups are known to react easily with phenylisothiocyanate at the room temperature leading to N-phenyl-N'-aryltiourea and aryl-N-phenyldithiocarbamate respectively, the reaction between *o*-aminothiophenol and phenyl-

isothiocyanate at the room temperature might be expected to result in formation of an intermediate addition product of either the IV*a* or V*a* structure wich would eliminate SH_2 when heated leading to 2-phenylaminobenzothiazole in the last stage. Indeed, by carrying out the reaction between *o*-aminothiophenol and phenylisothiocyanate in alcoholic solution at the room temperature (15° ... 17°C) a crystalline product separated of the formula IV*a* or V*a*; its heating in xylene resulted in SH_2 evolution and the formation of benzothiazole derivative.

By reacting the *o*-aminothiophenol with *m*-tolylisothiocyanate (II*b*) and *o*-tolylisothiocyanate (II*c*) under the same conditions the corresponding addition products IV*b* or V*b* and IV*c* or V*c* respectively were obtained. These products also formed the corresponding 2-arylaminobenzothiazoles III*b* and III*c* by heating in xylene. It remains to be shown that when mixing *o*-aminothiophenol with arylisothiocyanate the mixture heating takes place, wich would be indicative of the addition product formation (exotermic reaction) even at the room temperature.

In contrast with phenyl-, *m*- and *o*-tolyl-isothiocyanates the *p*-tolylisothiocyanate react with *o*-aminothiophenol at the room temperature with 2-*p*-tolylaminobenzothiazole (VI) formation in the last stage:



VI

The IR (KBr) spectra show the obtained addition products to be pe. rivatives of the dithiocarbamic acid (V*a*—*c*) and not of the thiourea (IV*a*—*c*). These spectra will be studied in a following paper.

3. Experimental

a) *o-Aminothiophenol and Phenylisothiocyanate*

1.25 g (0.01 mol) *o*-aminothiophenol + 1,35 g (0.01 mol) phenylisothiocyanate in 5 ml alcohol (96°C). A crystalline addition product separates in short time. M.p. 98°C, yield 2. 2 g.

Analyses: $C_{13}H_{12}N_2S_2$

	C%	H%
Calculated:	60.0	4.6
Found:	59.5	4.5

IR[1]): 3 420 m, 3 305 s, 3 060 w, 1 610 vs, 1 565 w, 1 530 s, 1 495 vs, 1 480 vs, 1 440 s, 1 380 vs, 1 310 s, 1 290 w, 1 250 m, 1 212 m, 1 165 w, 1 155 m, 1 075 m, 1 030 m, 960 vs, 900 w, 805 m, 757 vs, 730 m, 715 m, 685 m, 596 m, 530 m, 490 w, 480 w, 462 m cm^{-1}.

b) *2-Phenylaminobenzothiazole*

0.5 g addition product heated in 10 ml of boiling xylene for 2 1/2 hours give 0.4 g crystals (m.p. 159°C) after cooling.

IR: 3 240 w, 3 190 m, 3 130 m, 3 060 m, 3 030 w, 3 000 w, 2 940 m, 2 900 w, 2 860 w, 1 630 s, 1 610 m, 1 580 s, 1 502 m, 1 470 m, 1 450 m, 1 430 w, 1 328 m, 1 310 w, 1 295 w, 1 275 s, 1 230 m, 1 175 m, 1 155 w, 1 130 m, 1 070 m, 1 020 m, 1 005 w, 960 w, 920 s, 905 w, 840 m, 760 m, 745 s, 720 s, 700 m, 690 m, 670 m, 595 s, 490 m, 430 m cm^{-1}.

---

[1]) vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder.

c) *o-Aminothiophenol and m-Tolylisothiocyanate*

1.25 g *o*-aminothiophenol + 1.49 g *m*-tolylisothiocyanate in 5 ml alcohol. After 24 hours, by rubbing with a stick on the vessel walls an addition product (m.p. 110°C) crystallizes.

Analyses: $C_{14}H_{14}N_2S_2$

	C%	H%
Calculated:	61.3	5.1
Found:	61.3	4.9

IR: 3 465 s, 3 355 s, 3 295 vs, 1 620 vs, 1 510 s, 1 485 vs, 1 450 m, 1 420 w, 1 385 m, 1 355 vs, 1 320 w, 1 310 w, 1 294 w, 1 250 m, 1 163 s, 1 090 m, 1 050 w, 1 010 sh, 1 025 sh, 1 002 m, 975 vs, 945 w, 912 w, 902 s, 878 w, 850 w, 840 m, 787 s, 755 s, 730 m, 720 s, 682 m, 610 s, 550 m, 525 w, 480 s, 460 s, 440 m cm^{-1}.

d) *2-m-Tolylaminobenzothiazole*

0.8 g addition product (m.p. 110°C) are heated in 7 ml of boiling xylene for 2 hours and 40 min. Crystals with m.p.120°C separate by cooling.

Analyses: $C_{14}H_{12}N_2S$

	C%	H%
Calculated:	70.0	5.0
Found:	70.3	5.1.

IR: 3 240 w, 3 200 m, 3 140 w, 3 060 m, 2 930 m, 2 860 w, 1 635 s, 1 600 m, 1 580 s, 1 500 m, 1 475 m, 1 465 s, 1 420 w, 1 375 w, 1 330 m, 1 300 w, 1 280 s, 1 250 s, 1 170 s, 1 155 w, 1 130 m, 1 095 w, 1 070 w, 1 040 w, 1 025 m, 1 000 w, 950 m, 935 w, 895 m, 880 s, 855 m, 775 s, 755 s, 720 s, 705 w, 685 m, 670 m, 615 m, 595 m, 535 m, 450 m, 425 m cm^{-1}.

e) *o-Aminothiophenol and o-tolylisothiocyanate*

The reagent and alcohol amount are as in the previous case. After 24 hours the separated addition product is filtered. M. p. 92°C, yield 1.2 g.

Analyses: $C_{14}H_{14}N_2S_2$

	C%	H%
Calculated:	61.3	5.1
Found:	61.2	5.2

IR: 3 450 w, 3 410 s, 3 345 m, 3 295 s, 3 210 m, 3 060 w, 3 020 w, 2 975 w, 2 940 w, 1 620 vs, 1 570 w, 1 505 vs, 1 470 s, 1 465 s, 1 355 s, 1 310 m, 1 295 w, 1 252 s, 1 235 m, 1 185 w, 1 165 m, 1 140 m, 1 110 m, 1 045 m, 1 035 w, 1 025 w, 970 vs, 935 m, 865 m, 835 s, 780 w, 750 vs, 730 s, 720 m, 620 w, 540 m, 475 m, 435 m cm^{-1}

0.5 g addition product (m.p. 92°C) heated in 5 ml xylene give crystals (m.p. 119°... 120°C) of, probably, *o*-tolylbenzothiazole.

f) *o-Aminothiophenol and p-Tolylisothiocyanate*; *2-p-Tolylaminobenzothiazole.*

The amounts are as in the previous cases. After 6 hours the benzothiazole derivative crystallizes. M.p. 157°...159°C. It remains unchanged after heating in xylene for 2 hours and 20 min.

Analyses: $C_{14}H_{12}N_2S$

	C%	H%
Calculated:	70,0	5.0
Found:	70.3	5.4

IR: 3 180 sh, 3 155 s, 2 955 m, 1 635 s, 1 620 w, 1 595 w, 1 560 m, 1 520 s, 1 485 m, 1 455 s, 1 405 m, 1 345 m, 1 315 m, 1 290 w, 1 275 m, 1 250 vs, 1 230 w, 1 185 m, 1 145 vs, 1 110 w, 1 070 w, 1 040 w, 1 025 m, 955 m, 935 w, 920 m, 870 m, 850 w, 840 w, 815 vs, 775 w, 760 w, 745 s, 725 m, 710 w, 682 m, 660 m, 600 m, 582 m, 500 s, 425 m, 400 m cm^{-1}.

Received, October 7, 1977

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic and Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Hofmann A. W., B., **20**, 1796 (1887).
2. Donche A., Pfister A., Arretz E., Реф. Ж. Химия, *9 H*, 313 П (1973).

REACȚIA DINTRE *o*-AMINOTIOFENOL ȘI IZOTIOCIANAȚI DE ARIL

Influența temperaturii

(Rezumat)

S-a efectuat reacția dintre *o*-aminotiofenol și izotiocianați de aril în soluție alcoolică la temperatura obișnuită. În cazul reacțiilor *o*-aminotiofenolului cu izotiocianații de fenil, *m*-tolil și *o*-tolil s-au obținut produși de adiție care sînt derivați de acid ditiocarbamic (V *a—c*) și care la încălzire în xilen se transformă prin eliminarea 1 mol. de SH_2 în 2-arilaminobenzotiazoli (III *a—c*). Spre deosebire de izotiocianații de aril menționați mai sus, izotiocianatul de *p*-tolil reacționează cu *o*-aminotiofenol chiar la temperatura obișnuită, cu formarea 2-*p*-tolilaminobenzotiazolului (VI).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—2, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

RECENZII

BOOKS REVIEWS РЕЦЕНЗИИ

CROMPTON T. R., *Chemical Analysis of Additives in Plastics.* 2-nd Edition, Pergamon Press Ltd., England, 1977, 366 p.

This book is an updated version of the first edition, covering all recent advances in the field ; it contains five chapters regarding the application of various analytical techniques for characterization and determination of the additives in polymers.

The titles of the chapters are the followings : 1° Quantitative determination of known additives. 2° Identification of additives by direct examination of solvent extracts of polymers. 3° Application of thin-layer and column chromatography followed by spectroscopy to the identification and determination of unknown additive mixtures. 4° Gas chromatography.

In the first chapter one presents methods for determination of phenolic and amine antioxidants, of plasticizers, of ultraviolet absorbers, of Polygard, of diorganosulphide and tertiary phosphite antioxidants, of organic peroxides, of some monomers and of organometallic stabilizers in P.V.C.

In the second and third chapters one discuss the identification of additives by direct application of solvent extract of polymers and the application of thin layer and column chromatography to the separation and determination of known additives.

The last chapters have like objects the application of chromatography followed by spectroscopy to the identification and determination of unknown additive mixtures, monomers and volatiles.

The book provides a complete survey of methods available for the determination of all types of additives in plastics ; it has 179 figures, 90 tables and 620 references.

This excelent book is designed as a practical text for use in the laboratories of the plastics manufacturing and plastics user industries, for public analysts, public health authorities and research institutes.

D. Feldman

KARAPETIANTZ M., *Initiation à la théorie des phénomènes chimiques.* Editions MIR Moscou, 1978 (en français).

C'est un cours de chimie supérieure qui se réfère à des théories modernes de la structure des corps et passe en revue les principales lois qui régissent le déroulement des phénomènes. Le livre constitue en quelque sorte une initiation physico-chimique concernant le cours fondamental de chimie générale.

La Partie I résume les questions se rapportant aux phénomènes énergétiques. La Partie II expose la théorie de l'affinité chimique. Nombre des éléments de la théorie de la vitesse et du mécanisme des réactions sont discutés dans la Partie III. La Partie IV est totalement consacrée aux propriétés des solutions. Enfin, la Partie V fournit quelques exemples d'application de la théorie de l'affinité chimique.

Il faut noter que le caractère et la séquence des matières exposées s'écartent bien des normes traditionelles, en utilisant d'une façon systématique les notions d'entropie S et de variation d'entropie ΔS ou de l'énergie de G i b b s ΔG, même s'il y a lieu de discuter de la force électromotrice (f.é.m.) E ou des potentiels d'électrode E^0 qui se traduisent au moyen de ΔG.

Le présent ouvrage, étendu sur 333 pages, sera profitable aux enseignants et aux étudiants qui procéderont à l'étude de la chimie organique et analytique, puis de la chimie physique, suivie des disciplines chimiques ou technologiques spéciales. C'est une véritable *thermodynamisation* pratiquée sur le cours fondamental de chimie.

Des diagrammes, dont certains à caractère qualitatif, complètent le texte, en aidant d'une façon substantielle à l'approche de la matière. Des confusions peuvent en ressortir, sans faire attention à la notation des unités de mesure de la force : 1 Newton, noté par n, au lieu de N, notation utilisée courament dans la littérature technique.

Gh. Rozmarin

40822

F 1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXIV (XXVIII)

Fasc. 3–4

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1978

1979 UKI 2 2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXIV (XXVIII)

Fasc. 3–4

SECŢIA II **CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ**

1978

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. doc. VAL. BLIDARU, prof. dr. doc. N. V. BOȚAN, prof. dr. ing. GH. CAȘLER,
prof. dr. ing. M. GAFIȚANU (președinte), prof. dr. P. MÂLCOMETE,
prof. dr. doc. D. MANGERON, prof. dr. ing. T. SILION,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU, prof. dr. ing. I. VLAD

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. ing. N. ASANDEI
Prof. dr. doc. MAGDA PETROVANU
Prof. dr. doc. RADU TUDOSE

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)
ECATERINA IRIMIEA (tehnoredactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4 1978

Secţia II

CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

SUMAR

Pag.

L. BOSNEA şi S. FIŞEL, Studiul sistemului zirconiu — azidă de potasiu (engl., rez. rom.) 9

M. APOSTOLESCU T. GOLGOŢIU, şi V. MACOVEI, Compuşi noi cu seleniu în moleculă (III) (rom., rez. engl.) 15

E. SAVIUC, Polarografia complecşilor trictanolaminei cu unele metode tranziţionale şi studiul cinetic al reacţiilor de oxidare (engl., rez. rom.) 23

M. FURNICĂ, Studiul polarografic, amperometric şi spectrofotometric al reacţiei dintre o-fenilen-diamină şi Fe(III) (rom., rez. franc.) 35

D. P. LAZĂR, Termostat de joasă temperatură (rom., rez. engl.) 41

K. N. MEHROTRA şi R. KACHHWAHA (India), Studiul cineticii descompunerii termice a lauratului de nichel (engl., rez. rom.) 45

I. HÎNCU, M. MACOVEANU şi V. NAGACEVSCHI, Contribuţii la determinarea ariei de deplasare a unui poluant atmosferic (II) (rom., rez. engl.) . . . 51

N. NAUM, F. VITAN, V. ABABEI şi GH. SURPĂŢEANU, Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliţi sintetici (II) (rom., rez. engl.) 57

M. CRUCEANU, E. POPOVICI şi GH. MIHĂILĂ, Uscarea aerului pe site moleculare sintetizate în mediul de apă—solvent organic (engl., rez. rom.) . 67

I. SIMINICEANU şi C. CALISTRU, Elaborarea bilanţurilor de masă în procesele componente ale ciclului de sinteză a amoniacului (I) (rom., rez. engl.) . 75

R. SMOCOT, I. ENESCU, A. TALABĂ şi A. BIALUS, Caracterizarea argilelor pentru produse ceramice şi studiul posibilităţilor de ameliorare a calităţii produselor (franc., rez. rom.) 85

ST. IVĂŞCAN şi OV. GEORGESCU, Caracterizarea produselor rezultate la coroziunea aliajelor feroase în soluţii apoase de acizi dicarboxilici saturaţi (engl., rez. rom.) 89

A.I. HAOUAM (Algeria), E. COMANIŢĂ şi CR. I. SIMIONESCU, Polimerizarea N-vinilcarbazolului în plasmă (engl., rez. rom.) 97

Pag.

I. DRAGOTĂ, M. CAPROȘU, I. DRUȚĂ și M. PETROVANU, Sinteze în clasa benzopiranilor (franc., rez. rom.) 103

I. CIOCOIU, C. H. BUDEANU și I. ZUGRĂVESCU, Sinteza unor derivați trisubstituiți ai pirolo-[2,1-b]-benztiazolului (franc., rez. rom.) 109

C. GHIRVU, M. PĂSTRĂVANU și I. COCÎRLĂ, Structura electronică a 9-etinilfenantrenului și a dimerilor săi (engl., rez. rom.) 113

E. SCHNEIDER, R. MORA și A. BOLD, Folosirea gelului de silice de producție românească în analiza prin cromatografie în strat subțire a zaharurilor și aminoacizilor (rom., rez. engl.) 119

T. NICOLAESCU și B. ARVENTIEV, Reacția dintre *o*-aminofenol și izotiocianați de aril (II) (engl., rez. rom.) 125

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4 1978

Section II

CHEMISTRY and CHEMICAL ENGINEERING

CONTENTS

	Pp.
L. BOSNEA and S. FIŞEL, Investigation on the Zirconium — Potassium Azide System (English, Romanian summary)	9
M. APOSTOLESCU, T. GOLGOŢIU and V. MACOVEI, New Compounds with Selenium in Molecule (III) (Romanian, English summary)	15
E. SAVIUC, Polarography of Triethanolamine Complexes with some Transitional Metals and the Kinetic Study of Oxidation Reactions (English, Romanian summary)	23
M. FURNICĂ, L'étude polarographique, ampérométrique et spectrophotométrique de la réaction de l'*o*-phénylène-diamine avec Fe (III), (Romanian, French summary)	35
D. P. LAZĂR, Low Temperature Thermostat (Romanian, English summary)	41
K. N. MEHROTRA and R. KACHHWAHA (India), Studies on Kinetics of Thermal Decomposition of Nickel Laurate (English, Romanian summary)	45
I. HÎNCU, M. MACOVEANU and V. NAGACEVSCHI, Contributions to Determination of Removing Aria for an Atmospheric Polluant (II) (Romanian, English summary)	51
N. NAUM, F. VITAN, V. ABABI and GH. SURPĂŢEANU, The Alkylation of Toluene with Methanol on Synthetic Zeolites (II) (Romanian, English summary)	57
M. CRUCEANU, E. POPOVICI and GH. MIHĂILĂ, Drying Air Molecular Sieves Synthetised in the Water — Organic Solvent Medium (English, Romanian summary)	67
I. SIMINICEANU and C. CALISTRU, Establishment of the Material Balances in the Component Processes of the Ammonia Synthesis Loop (I) (Romanian, English summary)	75
R. SMOCOT, I. ENESCU, A. TALABĂ et A. BIALUS, La caractérisation des argiles pour des produits céramiques et l'étude des possibilités d'amélioration la qualité des produits (French, Romanian summary)	85
ŞT. IVĂŞCAN and OV. GEORGESCU, The Characterization of the Products Resulted from the Corrosion of Ferrous Alloys in Aqueous Solutions of Dicarboxylic Saturated Aliphatic Acids (English, Romanian summary)	89

Pp.

A. I. HAOUAM (Algir), E. COMANIȚĂ and CR. I. SIMIONESCU, Plasma Polymerization of N-Vinylcarbazole (English, Romanian summary) . . . 97

I. DRAGOTĂ, M. CAPROȘU, I. DRUȚĂ et M. PETROVANU, Synthèses dans la classe du benzpyran (French, Romanian summary) 103

I. CIOCOIU, C. H. BUDEANU et I. ZUGRĂVESCU, Synthèse de quelques dérivés trisubstitués du pyrrolo-[2,1-b] - benzothiazole (French, Romanian summary) 109

C. GHIRVU, M. PĂSTRĂVANU and I. COCÎRLĂ, Electronic Structure of 9-Ethynylphenanthrene and its Dimers (English, Romanian summary) . . . 113

E. SCHNEIDER, R. MORA and A. BOLD, The Use of Romanian Silicagel in Thin Layer Chromatography of Sugars and Aminoacids (Romanian, English summary) 119

T. NICOLAESCU and B. ARVENTIEV, Reaction between *o*-Aminothiophenol and Arylisothiocyanates (English, Romanian, summary) 125

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXIV (XXVIII), Вып. 3–4 1978

Секция II

ХИМИЯ и ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Л. БОСНЯ и С. ФИШЕЛ, Изучение системы цирконий — азид калия (англ., рез. рум.) 9

М. АПОСТОЛЕСКУ, Т. ГОЛГОЦИУ, и В. МАКОВЕЙ, Новые соединения с селены в молекуле (III) (рум., рез. англ.) 15

Е. САВЮК, Полярографическое исследование комплексных соединения триетаноламины с некоторых переходных металлов и кинетическое изучение реакции окисления (англ., рез. рум.) 23

М. ФУРНИКЭ, Полярографическое, амперометрическое и спектрофотометрическое изучение реакций между *o*-фенилендиамином и Fe(III) (рум., рез. франц.) 35

Д. П. ЛАЗЭР, Термостат низкой температуры (рум., рез. англ.) . . . 41

К. Н. МЕРОТРА и Р. КАЧУАХА (Индия), Изучение термического разложения никеля-лаурата (англ., рез. рум.) 45

И. ХЫНКУ, М. МАКОВЯНУ и В. НАГАЧЕВСКИЙ, К вопросу определения площади передвижения атмосферического загразителя (II) (рум., рез. англ.) 51

Н. НАУМ, Ф. ВИТАН, В. АБАБИ и Г. СУРПЭЦЯНУ, Алкилирование толуена метанолом на синтетических цеолитах (II) (рум., рез. англ.) 57

М. КРУЧЯНУ, Е. ПОПОВИЧ и Г. МИХЭИЛЭ, Выстушивание воздуха на зеолиты синтезирован в среде вода — органический растворитель (англ., рез. рум.) 67

И. СИМИНИЧАНУ и К. КАЛИСТРУ, Материальные балансы в процессах цикла синтеза аммиака (I) (рум., рез. англ.). 75

Р. ШМОКОТ, И. ЭНЕСКУ, А. ТАЛАБЭ и А. БЯЛУС, Характеристика глин для керамических изделий и исследование возможность улучшения качества изделий (франц., рез. рум.) 85

ШТ. ИВЭШКАН и О. ДЖЕОРДЖЕСКУ, Характеристика продуктов получаемых в результате коррозии сплавов железа в водных растворах алифатических дикарвоксильных кислот (англ., рез. рум.) 89

Стр.

А. И. ХАУАМ (Алжир), Е. КОМАНИЦЭ и К. И. СИМИОНЕСКУ, Полимеризация винилкарбазоле в холодной пласме (англ., рез. рум.) 97

И. ДРАГОТЭ, М. КАПРОШУ, И. ДРУЦЭ и М. ПЕТРОВАНУ, Синтез в области бензопирановых соединений (франц., рез. рум.) . . . 103

И. ЧОКОЙУ, К. Х. БУДЯНУ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, Синтез некоторых тризамщенных производных пирроло-(2,1-б)-бензтиазолы (франц., рез. рум.) 109

К. ГИРВУ, М. ПЭСТРЭВАНУ и И. КОКЫРЛЭ, Электронная структура 9-этинилфенантрена и их димеров (англ., рез. рум.) 113

Е. ШНЕЙДЕР, Р. МОРА и А. БОЛД, Применение румынского силикагела для хроматографии в тонком слое аминокислот и сахаров (рум., рез. англ.) 119

Т. НИКОЛАЕСКУ и Б. АРВЕНТЬЕВ, Реакция *о*-аминотиофенола с арилизотиоцианатами (англ., рез. рум.) 125

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 546.83; 661.8...443; 661.31

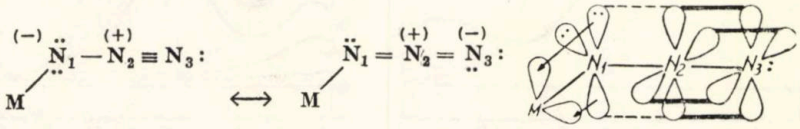
INVESTIGATION ON THE ZIRCONIUM — POTASSIUM AZIDE SYSTEM

BY

LUCIA BOSNEA and SIMON FIŞEL

1. Introduction

Due its structure, azide ion, N_3^-, can be found in both simple and complex combination. The σ M—N bond is realized by means of the terminal nitrogen atom, N_1, and in many cases it is accompanied by the formation of a π_{pd} bond. The canonical forms given for azide ion to explain the M—N bond formation are the following:



Up to now, there are many simple and complex metalic azides prepared [1] ... [3]. Azidocomplexes and chloroazidocomplexes were reported early in 1972 by R. Kuroda et al. [4]. They proved the formation of such types of compounds using thin layer chromatography, but did not establish their composition.

The present paper deals with an investigation on the Zr (IV) —N_3^- system in hydrochloric acid medium at different pH.

The previous investigations performed by Larsen [5] pointed out that in the HCl solution, the precipitation pH of zirconium ranges from 1.88 to 2.29. In the Zr (IV) — N_3^- system, we found out that the precipitation pH was much higher, about 5, at temperature of 5° C. At the same time, depending on operating pH, the solutions obtained are coloured either red or yellow. These data led us to assume that in presence of azide ions zirconium forms two ion species, different coloured and stable in certain ranges of pH only.

2. Experimental

In order to elucidate the occuring species in Zr (IV) —N_3^- system. spectrophotometry, electrophoresis and ion exchange have been employed

2.1. Spectrophotometrical Determinations

The solutions 3×10^{-2} M $ZrCl_4$ and 3×10^{-2} M KN_3 with $\mu=0.65$ have been employed. The B e e r's law held in all cases. In order to prevent the hydrolitic precipitation of zirconium, the measurements have been carried out at 5°C. The records have been made by means of SPECORD-UV-VIS and VSU-2P (Zeiss) spectrophotometers. The pH was determined by using a RADIOMETER pH-meter type pH-26.

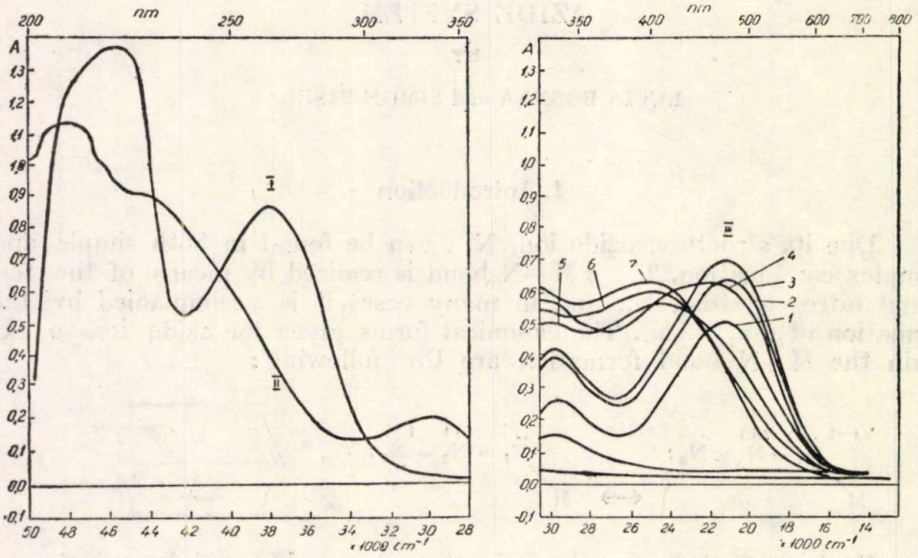


Fig. 1. — The UV and VIS absorption spectra in the Zr (IV) — N_3^- system : *I* — KN_3, *II* — — $ZrCl_4$, *III* — Zr (IV) — N_3^- = 1 : 4 for different pH : *1*—1.8, *2*—2.4, *3*—2.93, *4*—3.65, *5*—4.0, *6* — 4.3, *7* — 4.5 ; cell = 1 cm, μ = 0.65, $c = 3\times10^{-2}$ *M*.

At values of pH ranged from 1.7 to 2.5, the solutions are clear rose coloured for any ratio Zr/N_3^-. At the pH range of 2.5 ... 4.0 the colour of solutions becomes orange and at pH> 4.0 it becomes yellow. The best pH for red species was 1.8, with absorption maximum at 460 nm and for the red species, this was 4.4 with absorption maximum at 384 nm. For the same ratio Zr(IV) : N_3^- (1 : 4; 1 : 6 and 1 : 8), the absorption maximum was removed towards UV with pH increasing and its values diminished too (Fig. 1). In this range of wave length the maximum is not exhibited neither by solution of $ZrCl_4$ nor by solution of KN_3.

To establish the composition of the complex species formed, the molar ratios method and slope method have been employed. The above mentioned procedures have indicated that the combination ratio Zr : N_3^- is the same for the both species, and equal to 1 : 4 (Figs. 2...4).

The formation constants show that these species have a medium stability [6] (Table 1).

Table 1

Values of K_f for the Ionic Species in the Zr (IV) — N_3^- System

pH	Run	C_M	C_L	A_M	A_S	K_f	K_f med
1.8	1	3.10^{-2}	13.5×10^{-2}	0.525	0.460	8.77×10^{6}	1.45×10^{7}
	2	3.10^{-2}	13.5×10^{-2}	0.520	0.475	2.28×10^{7}	
	3	3.10^{-2}	12.0×10^{-2}	0.525	0.420	1.20×10^{7}	
4.4	1	3.10^{-2}	15.10^{-2}	0.350	0.342	3.62×10^{7}	2.09×10^{8}
	2	3.10^{-2}	13.5×10^{-2}	0.350	0.336	1.56×10^{8}	
	3	3.10^{-2}	12.0×10^{-2}	0.348	0.327	4.35×10^{8}	

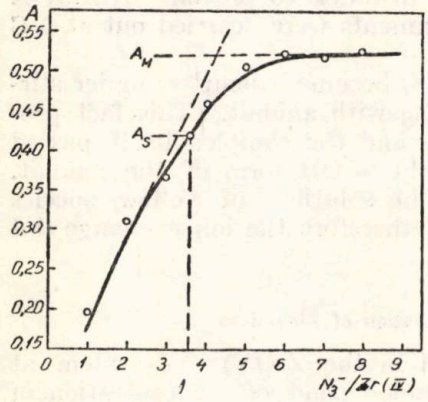


Fig. 2. — Determination of composition of the complex formed in the Zr (IV)—N_3^- system through the molar ratios method; pH = 1.8, μ = 0.65, λ_{max} = 460 nm, $c_M = 3\times10^{-2}$ M, c_L — ligand concentration, cell = 1 cm.

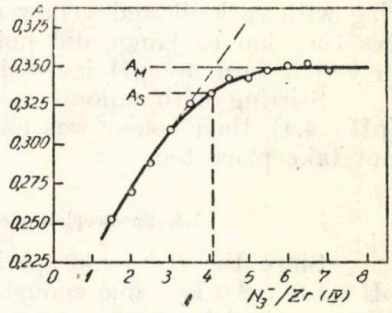


Fig. 3. — Determination of composition of the complex formed in the Zr (IV)—N_3^- system through the molar ratios method; pH = 4.4, μ = 0.60, λ_{max} = 384 nm, $c_M = 3\times10^{-2}$ M, c_L — ligand concentration, cell = 1 cm.

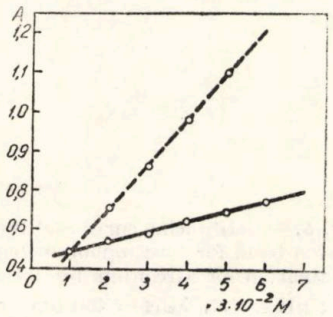


Fig. 4. — Determination of composition of the complex formed in the Zr(IV)—N_3^- system using the slope method; pH = =1.8, μ= 0.60, λ_{max}= 460 nm, $c = 3\times10^{-2}$ M, cell = 1 cm. —— [Zr] — const. [N_3^-] — variable, ---- [Zr] — variable, [N_3^-] — const.

2.2. Determinations by Means of Electrophoresis

Two series of determinations have been carried out for the species obtained at pH =1.8 and pH =4.4. In both cases the ratio Zr : N_3^- was 1 : 4. The measurements have been done on S & S 2043 b paper under

400 V for 4 hours. As electrolyte having its isoelectric point identical to that of investigated species, an aqueous solution of HCl and KCl was employed. An alcoholic solutions of alizarine was used as reagent for spot identification. In the case of red species, the spot was removed towards cathode, therefore this species is charged positively. The spot of yellow form has not been removed from the starting point; therefore this species is a neutral one. Because the yellow species is very unstable at room temperature, the experiments were carried out at 5°C.

2.3. Determinations by Means of Ion Exchangers

Cellulose DEAE-11, —OH form, as anionit and cellulose $-PO_3H_2$, —H form, as cationit have been utilised. In order to prevent hydrolysis and zirconium gel precipitation, the experiments were carried out at 5°C too.

The red species, obtained at pH = 1.8, become colourless under stirring with cationit and yellow under stirring with anionit. This fact proves that ion exchange did not take place and the complex itself passed in yellow form by pH increasing due to the —OH form of the anionit.

Stirring with anionit and cationit the solutions of yellow species (pH = 4.4), their colour was not modified, therefore the ion exchange did not take place too.

2.4. Spectrophotometrical Determination of Zirconium

Since the red ionic species obtained in the Zr(IV) $-N_3^-$ system at pH = 1.8 ... 2.0 is stable enough and does not depend on concentration of N_3^-, permited to develop a spectrophotometrical method for zirconium determination. The method allows to estimate zirconium content ranged from 0.5 ... 5 mg/ml pH = 1.8 ... 2, $\lambda_{max} = 460$ nm, reference: HCl solution with pH = 1.8, cell = 1 cm. The experiments have been carried out on a SPECOL (Zeiss) spectrophotometer.

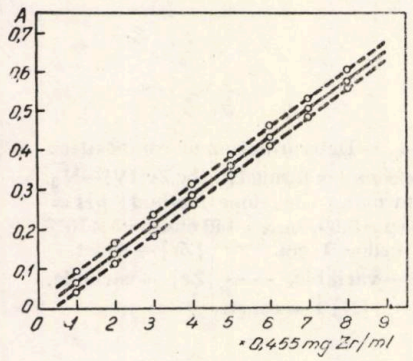


Fig. 5. — Calibration curve and the dispersion band for spectrophotometric determination of zirconium by means of N_3^-; pH = 1.8, $\lambda_{max} = 460$ nm, $c_{Zr} = 0.455$ mg/ml.

On the basis of the experimental data, processed by means of the least squares method, the equation of calibration line (Fig. 5)

$$y = -0.0073 + 0.1609\ x$$

and equations of the lines that made up the dispersion band

$$y' = 0.0176 + 0.1609\,x \text{ and } y'' = -0.0322 + 0{,}1609\,x$$

have been obtained.

3. Discussion

Many authors proved that in aqueous solution zirconium is not as zirconyl ions, ZrO^{2+}, it is as polymer form by the type $[Zr(OH)_2]_n^{2n+}$. Its polymerisation degree depends on pH, zirconium content and operating temperature [7] ... [10]. The polymerisation is realised by means of oxo- or hydroxobridges. The less acid solution the higher polymerisation degree. Its value can be 20 or even 40. It is assumed that in 1.10^{-2} ... 1 M solutions of mineral acid the polymerisation degree ranges from 4 to 12.

By means of electromigration measurements, L i s t e r [11] found that in (<0.5 N) solution of HCl zirconium migrates towards cathode and in (>1 N) solution of HCl, it is in both anolyte and catholyte. These facts led him to conclude that in dilute solutions of HCl there is an equilibrium among different cationic, anionic and neutral species.

B a b k o et al. [12] pointed out that at low contents of zirconium (about 5×10^{-2} M) in dilute acids (HCl, HNO_3, $HClO_4$, 0.1 ... 2 N), there are polymer ions with low charge by the type $[Zr(OH)_{3.5}^{+0.5}]_n$. Also many authors think that in the aqueous solution, the ionic species such as $Zr(OH)^{3+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$ and $Zr(OH)_3^{+}$ are co-existent.

As regards the coordinative azides, there are known three classes in literature, their classification based on the mode of nitrogen atoms bonding [3]:

a) Complexes that contain N_3^- directly bonded with the metal.

b) Complexes that contain N_3^- bonded wit htwo metal atoms through the same nitrogen atom.

c) Complexes that contain N_3^- bonded with two metal atoms through terminal nitrogen atoms.

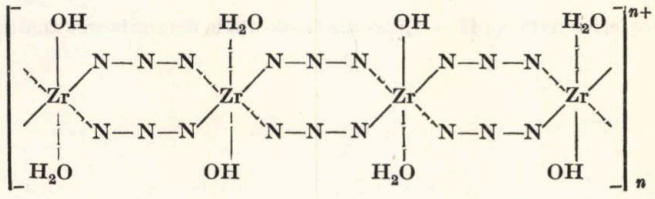
In the case of the Zr(IV) $-N_3^-$ system investigated, for both species was found the same combination ratio (1 : 4), their type depending on pH only. At the same time, a reversible passing from a form to other, depending on pH, was observed.

These facts led us the assume the following reactions of the complex ions formation:

1. The red form, pH $=1.8$ ... 2

$$n\,[Zr(OH)(H_2O)_5]^{+3} + 4nN_3^- + 2nH^+ \rightleftharpoons [Zr(OH)(N_3)_2(HN_3)_2(H_2O)]_n^{n+} + 4nH_2O,$$

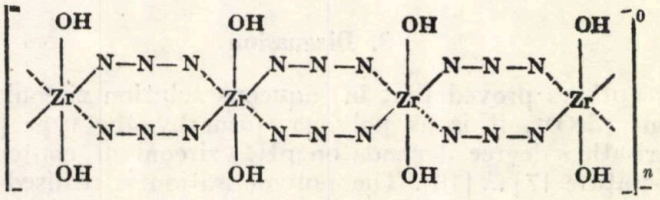
with the structure:



2. The yellow form, pH = 4.4 :

$$n\,[Zr(OH)_2(H_2O)_4]^{+2} + 4nN_3^- + 2nH^+ \rightleftharpoons [Zr(OH)_2(N_3)_2(HN_3)_2]_n^0 + 4nH_2O,$$

with the structure :



The equilibrium between the two species have the form :

$$[Zr(OH)_2(N_3)_2(HN_3)_2]_n^0 + nH^+ \rightleftharpoons [Zr(OH)(N_3)_2(HN_3)_2(H_2O)]_n^{n+} .$$

Received, December 27, 1976

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Inorganic and
Analytical Chemistry

REFERENCES

1. Evans B. L., Joffe A. D., Gray P., Chem. Revs., **59**, 515 (1959).
2. Gray P., Quart. Revs. (London), **17**, *4*, 441—473 (1963).
3. Dori Z., Ziolo R., Chem. Revs., **73**, *3*, 247 (1973).
4. Kuroda R., Kojima N., Oguma K., J. Chromatogr., **69**, *1*, 223 (1972).
5. Larsen E., J. Chem. Educ., 28, 529 (1951).
6. Duca Al., *Chimie analitică generală.* Part I, Polyt. Inst., Jassy, 1974.
7. Krauss K. A., Johnson J. S., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 3937 (1956).
8. Чекмарев А. М., ЖНО, **11**, *6*, 1480 (1966).
9. Connick R. E., Mc Vey W., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3182 (1949).
10. Johnson K., Scotchard A., J. Phys. Chem., **63**, 787 (1959).
11. Lister B. A., J. Chem. Soc., 4315 (1952).
12. Бабко А. К., Гридчина И. Г., ЖНО, **6**, *6*, 1326 (1961).

STUDIUL SISTEMULUI ZIRCONIU — AZIDĂ DE POTASIU

(Rezumat)

Se studiază speciile ionice ce apar în sistemul Zr (IV)—N_3^- în mediu de acid clorhidric la pH = 1,8 şi pH = 4,4. La pH = 1,8 ... 2 apare o formă roşie iar la pH = 4 ... 4,4 o formă galbenă. În urma determinărilor spectrofotometrice, de electroforeză şi de schimb ionic s-a pus în evidenţă că raportul de combinare Zr (IV)—N_3^- este de 1 : 4 în întreg domeniul de valori ale pH-ului luat în consideraţie, cele două specii fiind în echilibru după cum urmează:

$$[Zr(OH)_2(N_3)_2(HN_3)_2]_n^0 + nH^+ \rightleftharpoons [Zr(OH)(N_3)_2(HN_3)_2(H_2O)]_n^{n+}.$$

Specia roşie, formată la pH = 1,8, poate fi folosită la determinarea analitică a zirconiului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 661.719.8 : 535.338

COMPUŞI NOI CU SELENIU ÎN MOLECULĂ

NOTA III

STUDIUL SPECTRULUI INFRAROŞU AL N, N' - BIS - (DITIOOXAMIDIL)-SELENOXIDULUI

DE

MARIA APOSTOLESCU, TIBERIU GOLGOŢIU şi V. MACOVEI

1. Introducere

În literatură [1] ... [6] sînt prezentaţi compuşi ai selenoxidului de formă generală R_2SeO, pentru care au fost studiate spectrele IR. Însă, derivaţi de selenoxid ai acidului rubeanic (ditiooxamidă) nu au fost preparaţi.

Ţinînd seama de structura ditiooxamidei, în care se găsesc două grupe $-NH_2$, capabile să reacţioneze cu acidul selenios, s-a preparat compusul [7], conform reacţiei:

$$H_2S_2O_3 + 2\begin{matrix} H_2N-C=S \\ | \\ H_2N-C=S \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} H_2N-C=S \\ | \\ HN-C=S \end{pmatrix}_2 SeO + 2H_2O.$$

(I)

Structura (I), propusă de noi, este indicată de analiza chimică elementară [7]. Una din căile pentru confirmarea structurii propuse o constituie studiul spectrelor în IR. Ca urmare, în lucrarea prezentată se cercetează spectrul în IR al compusului N, N' - bis-(ditiooxamidil)-selenoxid (BDSO).

2. Rezultate şi discuţii

Interpretarea spectrului IR al BDSO este facilitată dacă acesta se examinează comparativ cu spectrele compuşilor din care provine (acidul selenios şi ditiooxamida).

Spectrul acidului selenios a fost examinat de S i m o n şi P a e t z o l d [8] iar spectrul înregistrat de noi concordă cu cel al autorilor citaţi, aşa cum se constată din tabelul 1 şi fig. 1 *A*.

În spectrul obţinut de noi mai apare o bandă de absorbţie suplimentară, la 1 600 cm^{-1}, confirmînd observaţiile lui B l i n c şi colaboratorii [9], [10], care atribuiau această bandă legăturii prin punţi de hidrogen.

Spectrul ditiooxamidei este caracterizat prin trei zone mari de absorbţie în IR, aşa cum se observă în fig. 1 *B* şi în tabelul 1.

Tabelul 1

Pozițiile benzilor de absorbție în spectrele IR ale : acidului selenios, ditiooxamidei și BDSO

Acidul selenios		Ditiooxamida		Bi-(ditiooxamidil) - selenoxid BDSO	
Poziția	Atribuire	Poziția	Atribuire	Poziția	Atribuire
3 260 — um. ints.	ν_{OH}	3 280 — ints. 3 200 — ints. } l. 3 117 — ints.	ν_{asNH} ν_{sNH} NH ... N (intermolec.)	3 380 — f. ints. } l. 3 175 — f. ints.	ν_{asNH} ν_{sNH} NH ... O = (intermoleculare)
2 860 — f. ints.l. 2 270 — ints.	ν_{OH} ν_{OH}	1 750 — sb.	?		
1 600 — md.l.	H ... O = Se după [9], [10].	I. 1 570 — f. ints.		1 665 — f. ints. 1 605 — um. ints. 1 515 — um. sb.	H | N—C = S
1 242 — um. md.	δ_{OH} $2\nu_{Se-O}$	II. 1 420 — ints. 1 385 — um. md. 1 295 — um. md.		1 347 — ints. 1 292 — um. sb.	|
1 120 — ints. 1 055 — ints. 860 — f. ints.	δ_{OH} δ_{OH} $\nu_{Se=O}$	III. 1 200 — md	$\nu_{C=S}$ H |	1 105 — md. 1 000 — um. sb. 875 — f. sb.	schelet schelet, $\nu_{Se=O}$
813 — um.	?	832 — f. ints.	N—C = S |	797 — md.	$\nu_{Se=O}$
685 — um. md. 660 — ints.	ν_{as} Se=O ν_s	IV 697 — md.	$\nu_{C=S}$, o.p.	677 — ints. 665 — um. l. 640 — f. ints.	ν_{Se-N}
		620 — f. ints.l.		472 — md. 418 — f. sb.	schelet
415 — ints.	δ_{as} schelet δ_s	467 — sb. 405 — sb.	schelet		

Notații:

f. ints. = foarte intens, ints. = intens, md. = mediu, sb. = slab, um. = umăr, l.= lat ; ν_{as} = vibrație de valență antisimetrică, ν_s = vibrație de valență simetrică, δ = vibrație de deformație.

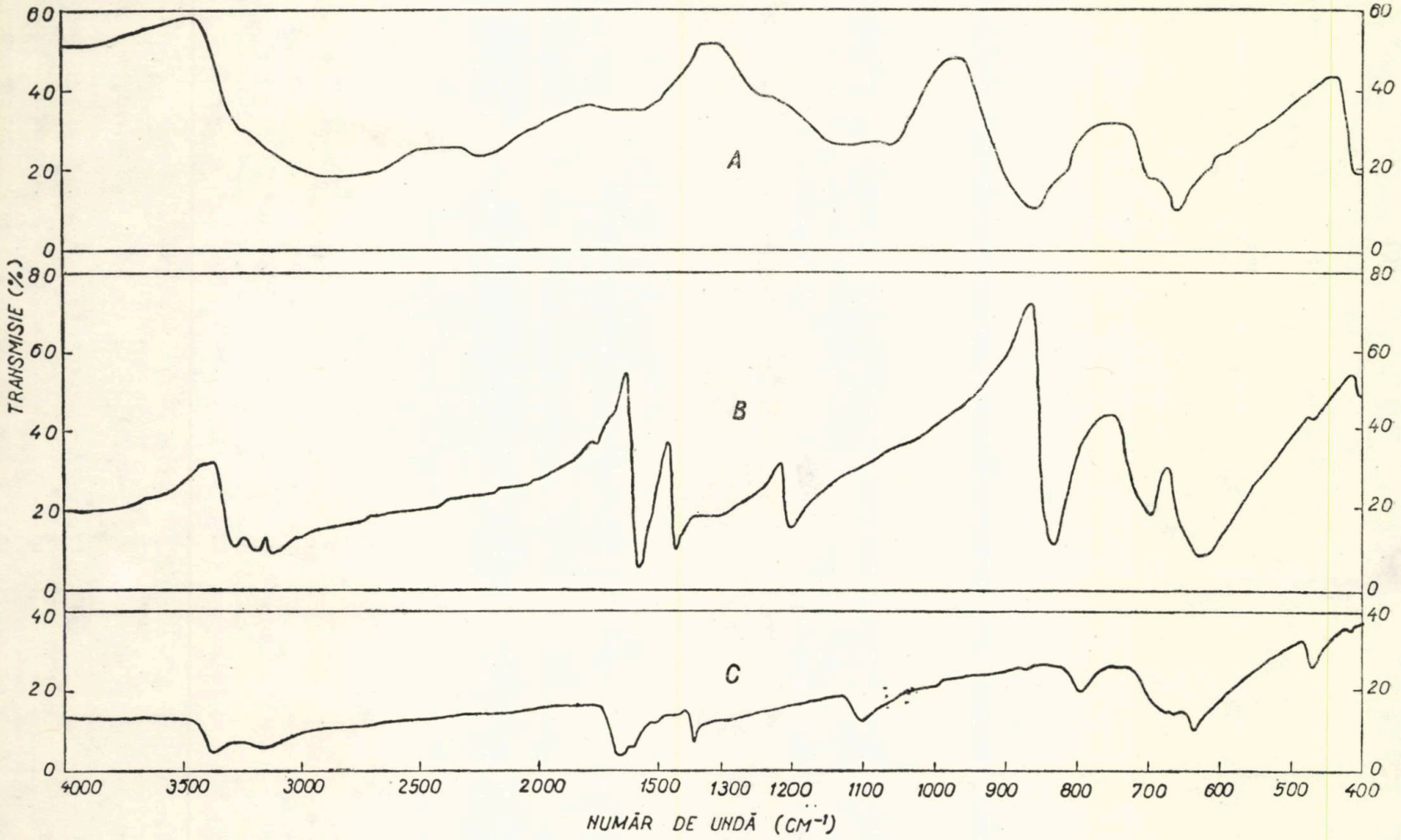
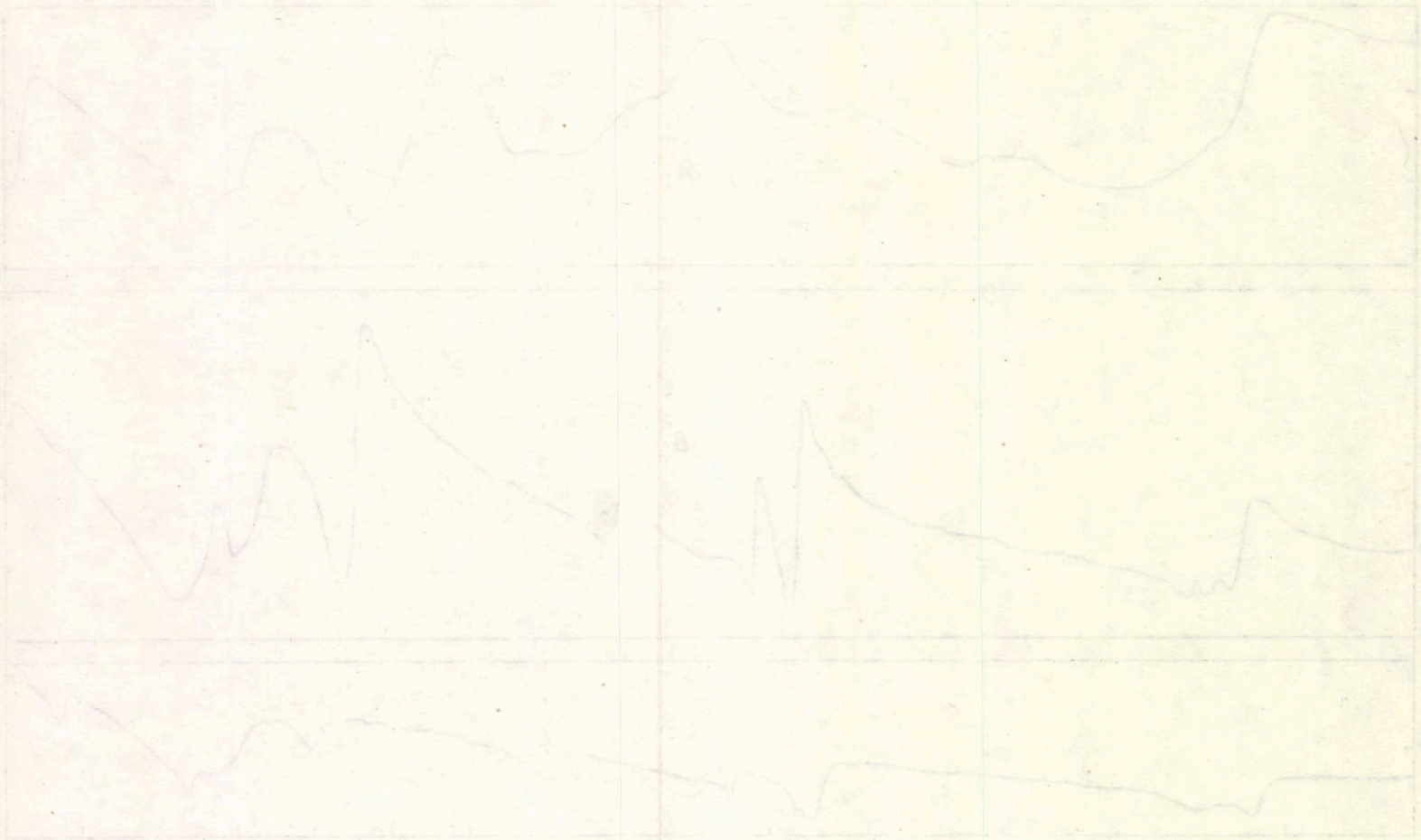
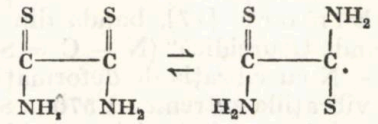


Fig. 1. — Spectrul IR al : *A* — acidului selenios, *B* — ditiooxamidei, *C* — BDSO.



Ditiooxamida se poate prezenta în două forme structurale: *cis* și *trans*:



cis *trans*

Este de presupus că ditiooxamida reacționează în forma *trans*. Această afirmație este susținută de datele obținute la compuși cu structură asemănătoare.

Astfel, Scott și colaboratorii [11] arată că studiile cu raze X și în IR efectuate asupra oxamidei, ($H_2NCOCONH_2$), susțin forma *trans* a moleculei; Milligan și colaboratorii [12] studiind spectrele în IR ale unor exalamide, printre care și oxanilida (PhNHCOCONHPh), au obținut rezultate care arătau că benzile de întindere ale grupei C = O se comportau așa cum era de așteptat, pentru forma *trans* a oxanilidelor; Prevórsek [13] a demonstrat structuri asemănătoare pentru amida secundară și pentru grupele amidinice, iar Macovei și colaboratorii [14], studiind spectrele în IR ale unor oxalamidine ajung la concluzia că acestea se prezintă în forma *trans*. Milligan și colaboratorii [12] arată că în ditiooxamidă vibrația de întindere C = S este localizată și există o frecvență de întindere C = S, în afara fazei, cu o frecvență micșorată cu 15 ... 30 cm^{-1}, în raport cu frecvența de întindere C = S, „pură". În spectrul ditiooxamidei (fig. 1*B*) această condiție pare a fi satisfăcută de banda de la 1 200 cm^{-1}.

Dacă se ține seama de atribuirile lui Scott și colaboratorii [11], frecvența foarte intensă de la 832 cm^{-1}, din spectrul ditiooxamidei, obținut de noi, trebuie atribuită vibrației de întindere C = S în afara fazei.

Ar trebui să existe și o vibrație de întindere în fază, cu o frecvență mărită corespunzător. Lipsa acesteia din spectrul prezent al ditiooxamidei, cum este prezentat în fig. 1*B*, conduce la extinderea considerațiilor de la trans-ditiooxamide substituite simetric la ditiooxamidă, care trebuie să se prezinte în forma *trans* [12]. La acestea trebuie să se mai adauge și existența împiedicării sterice a celor două grupe — NH_2, care defavorizează forma *cis*, ca și volumele mari ale celor doi atomi de sulf din moleculă. În această situație dispunerea în forma *trans* a ditiooxamidei este favorizată și va prezenta stabilitatea cea mai mare.

Examinarea spectrului ditiooxamidei arată că în domeniul spectral de la aproximativ 3,1 μ apare o bandă caracterizată prin trei maxime, cu intensități puțin diferite, dar crescătoare spre numere de undă mai mici. Aceste trei benzi trebuie atribuite vibrațiilor de întindere simetrică și antisimetrică ale grupei NH_2, ca și vibrațiilor legăturilor prin punți de hidrogen, care pot fi de tipul H ... NH_2.

Rao și colaboratorii [15] arată, pe baza studiilor spectrelor IR, că derivații care conțin gruparea —N = C— SH există totdeauna, ca tioamide în forma tautomeră NH —C = S. Din acest motiv, la asemenea compuși nu apare frecvența de întindere — S — H, ci apar numai benzile de absorbție caracteristice grupărilor —NH și NH—C = S. Într-adevăr, în spectrul ditiooxamidei (fig. 1 *B*) nu se observă frecvența corespunzătoare vibrației de întindere — S — H.

De asemenea, R a o [16] arată că există mari incertitudini cu privire la atribuirea frecvenței de întindere a grupării C = S în compușii care conțin atomi de azot. În compușii în care există gruparea N — C = S, așa cum arată D. T. E l m o r e [17], banda din spectrul IR datorată acestei grupe, numită „bandă tioureidică" (N — C = S), rezultă din cuplarea vibrației de întindere C — N cu vibrația de deformație NH.

După R a o [16], vibrațiile extreme, 1 570 ... 850 cm^{-1}, ale atribuirii frecvenței de întindere, se datoresc, fără nici un dubiu, efectelor de cuplare vibrațională. În cele mai multe din aceste sisteme, vibrația de întindere C = S nu este localizată. Vibrațiile care interacționează variază după sistem.

În sistemul tioamidic cuplarea poate avea loc între vibrațiile de întindere C — N, de întindere C = S și de deformație NH.

Ținînd cont de aceste efecte de cuplare, semnalate anterior [15]... [17], rezultă că în ditiooxamidă, unde există două grupe tioamidice vecine, efectele de cuplare se vor întări și ca urmare se reduce și mai mult posibilitatea localizării vibrației de întindere C = S, efect care se va regăsi în spectrul IR al BDSO.

După R a o [16], în spectrul IR al compușilor care conțin gruparea N — C = S, există trei benzi comune, în domeniile:

I. 1 570 ... 1 395 cm^{-1}; II. 1 420 ... 1 260 cm^{-1}; III. 1 140 ... 940 cm^{-1}.

În spectrul ditiooxamidei (fig. 1 *B*) apare, pentru primul domeniu, banda de la 1 570 cm^{-1}; pentru al doilea domeniu, banda de la 1 420 cm^{-1}, care prezintă doi umeri: un umăr mediu la 1 385 cm^{-1} și un alt umăr lat la 1 295 cm^{-1}, pentru al treilea domeniu apare banda de la 1 200 cm^{-1}.

Studiile lui S u z u k i [18] ... [20] indică existența încă a unei benzi (a patra) pentru gruparea N — C = S, datorată vibrațiilor amestecate în derivații de tip tioamidic, bandă prezentă în domeniul 850 ... 650 cm^{-1}. În acest domeniu, în spectrul IR al ditiooxamidei (fig. 1 *B*) apar trei benzi (v. tabelul 1) care se pot atribui de asemenea grupării N — C = S. Se observă o deplasare spre numere de undă mai mici, care s-ar datora efectului de cuplare a celor două grupe tioamidice vecine și efectului masic.

Vibrațiile de la 467 cm^{-1} și 405 cm^{-1} (fig. 1 *B*), care apar cu intensități reduse în spectru, trebuie să-și aibă originea în mișcările scheletului molecular.

Întrucît la formarea N,N′-bis-(ditiooxamidil)-selenoxidului sînt afectate vibrațiile care-și au originea în mișcările grupărilor — NH_2 și — N — C = S, din spectrul IR al ditiooxamidei, iar de la acidul selenios sînt afectate numai vibrațiile datorită grupărilor — OH, în analiza vibrațională a spectrului IR al BDSO se vor urmări numai modificările care au loc în benzile vibraționale amintite.

Spectrul IR al N, N′-bis-(ditiooxamidil)-selenoxidului este prezentat în fig. 1 *C*, iar atribuirile posibile ale vibrațiilor sînt date corespunzător în tabelul 1.

Spectrul IR al bis-(ditiooxamidil)-selenoxidului este foarte simplu, așa cum se observă în fig. 1 *C*, fapt explicabil deoarece în structura compusului intră, în cea mai mare parte, atomi grei, ale căror vibrații apar sub 400 cm^{-1}.

În domeniul spectral de la aproximativ 3μ, în spectrul BDSO există o bandă lată care prezintă două maxime distincte și intense, la 3 380 cm^{-1} și 3 175 cm^{-1}, în timp ce în spectrul ditiooxamidei există o bandă lată care prezintă o structură fină cu trei maxime distincte, localizate la 3 280, 3 200 și 3 117 cm^{-1} și cu intensități relativ foarte puțin diferite, dar crescătoare în ordinea pozițiilor indicate, așa cum s-a arătat anterior.

Această comparație arată că : a) numărul maximelor în spectrul BDSO s-a redus la două, iar raportul intensităților s-a schimbat, devenind mai intensă subbanda dinspre numere de undă mai mari (3 380 cm^{-1}) ; b) întreaga bandă s-a deplasat spre numere de undă mari, fapt care rezultă din comparația, pe de o parte a maximului de la 3 380 cm^{-1} din spectrul BDSO cu primul maxim din aceeași bandă a ditiooxamidei de la 3 280 cm^{-1}, cînd se constată o deplasare de 100 cm^{-1} și pe de altă parte, din comparația maximului de la 3 175 cm^{-1} din spectrul BDSO cu maximul de la cel mai mic număr de undă, localizat la 3 117 cm^{-1} în spectrul ditiooxamidei, cînd se constată o deplasare de 58 cm^{-1}, tot spre numere de undă mari.

Modificările din domeniul 3μ al spectrului ditiooxamidei (fig. 1 *B*), care apar în spectrul BDSO, din fig. 1 *C*, arată clar că gruparea $-NH_2$ este angajată într-o legătură chimică în BDSO. De asemenea, reducerea numărului vibrațiilor din același domeniu în spectrul BDSO față de cel al ditiooxamidei cît și deplasarea benzii cu 100 cm^{-1} (de la 3 280 cm^{-1} la 3 380 cm^{-1}), pledează pentru existența legăturilor prin punți de hidrogen care pot fi de forma :

a) H...O = Se, b) H...S = C, c) H...NH.

Dacă se admite forma *trans* a ditiooxamidei, atunci în BDSO vor fi favorizate punțile de hidrogen intramoleculare de tipul b), iar la gruparea Se = O se pot forma legături prin punți de hidrogen intermoleculare de tipul a), fapt confirmat de lipsa unui punct de topire și creșterea temperaturii de descompunere a BDSO față de ditiooxamidă [7]. Sînt defavorizate deci punțile de hidrogen de tipul c), intramoleculare.

De asemenea, în spectrul acidului selenios (fig. 1 *A*) din domeniul 3,5 μ sînt prezente benzile vibrațiilor de întindere ale grupărilor — OH, constatîndu-se dispariția totală a benzilor respective în spectrul BDSO. Această dispariție indică eliminarea grupelor OH ca urmare a reacției chimice din sistem, formîndu-se astfel legăturile chimice dintre seleniu și azot.

Banda de la 1 570 cm^{-1}, din spectrul ditiooxamidei, se lărgește mult și se deplasează către lungimi de undă mai mari în spectrul BDSO (o deplasare de 95 cm^{-1}), iar benzile de la 1 420 cm^{-1} și 1 200 cm^{-1} din spectrul ditiooxamidei sînt deplasate în spectrul BDSO spre lungimi de undă mai mici, la 1 347 cm^{-1} și respectiv la 1 105 cm^{-1}, ceea ce pledează pentru implicarea grupării tioamidice N — C = S la formarea legăturilor chimice în BDSO.

Deplasarea primei benzi din spectrul ditiooxamidei (de la 1 570 cm^{-1}) către numere de undă mai mari, în spectrul BDSO, trebuie interpretată ca o angajare a grupei tioamidice în punți de hidrogen, iar deplasarea ultimelor benzi (de la 1 420 cm^{-1} și 1 200 cm^{-1}) către numere de undă mai mici nu se poate datora decît efectului de masă al seleniului, care se leagă de atomul de azot [6].

În spectrul acidului selenios există două benzi, situate la 1 120 cm^{-1} și 1 055 cm^{-1}, care se datoresc vibrațiilor de deformație ale grupărilor hidroxil (v. tabelul 1). Aceste benzi nu mai apar în spectrul BDSO, confirmînd încă o dată eliminarea grupărilor — OH ale acidului.

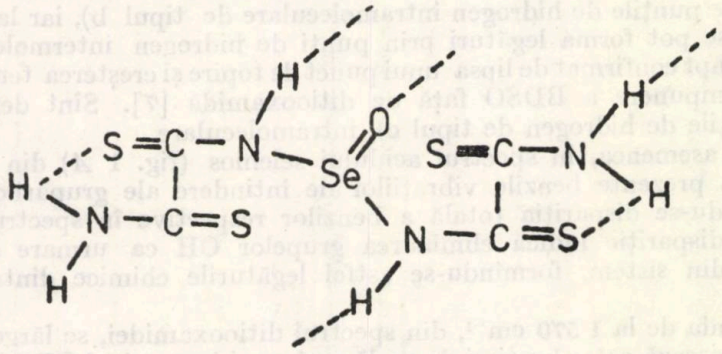
Banda de la 832 cm^{-1}, din spectrul ditiooxamidei, se deplasează, în spectrul BDSO, spre numere de undă mai mici, suprapunîndu-se, probabil, cu banda datorată vibrației grupării Se = O, de la 797 cm^{-1}, din spectrul BDSO.

De asemenea banda de la 697 cm^{-1}, din spectrul ditiooxamidei, se deplasează spre numere de undă mici, iar banda de la 620 cm^{-1} se deplasează către numere de undă mari în spectrul BDSO, rezultînd o singură bandă, cu un maxim foarte intens la 640 cm^{-1}, care prezintă un umăr lat la 665 cm^{-1} și un maxim foarte puțin vizibil, la 677 cm^{-1}. Această bandă, cu maximul de la 640 cm^{-1}, trebuie atribuită vibrației legăturii Se — N [6] care se formează în BDSO.

Modificările spectrale analizate anterior par a justifica atribuirea benzilor vibraționale care-și au originea în mișcările complexe ale grupărilor tioamidice.

Benzile de absorbție de la 472 cm^{-1}, de intensitate medie, și cea de la 418 cm^{-1}, foarte slabă, din spectrul BDSO, pot fi atribuite vibrațiilor de schelet ale moleculei.

Pe baza analizei vibraționale a spectrului BDSO, obținut din reacția acidului selenios cu ditiooxamida și în concordanță cu rezultatele analizei elementare [7], se poate propune următoarea formulă structurală :



(II)

Dacă se ține seama de orientarea spațială a valențelor atomilor s-ar putea presupune că în molecula BDSO unghiul dintre legăturile N — Se — N este mai mic ca 180°.

Dacă grupările tioamidice sînt coplanare, deoarece T i n t e r [21] dovedește convingător că în tioacetamidă restul molecular este coplanar cu planul grupei N — C = S, atunci trebuie să se admită că cea mai favorabilă structură este de forma (II). Această configurație moleculară este în concordanță cu lungimile legăturilor chimice, cu unghiurile dintre legături

şi cu consideraţiile de ordin steric [14]. De asemenea această structură favorizează legăturile prin punţi de hidrogen de tipul a), intermoleculare.

Primită la 9 mai 1977

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie anorganică şi analitică
şi
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. Paetzold R., Vordank P., Z. Anorg. Allg. Chem., **347**, 294 (1966).
2. Paetzold R., Linder L., Bochmann G., Reich P., Z. Anorg. Allg. Chem., **352**, 295, (1967).
3. Hopf G., Paetzold R., Z. Anorg. Allg. Chem., **401**, 179 (1973).
4. Paetzold R., Bochmann G., Z. Anorg. Allg. Chem., **360**, 293 (1968).
5. Paetzold R., Rönsch E., Z. Anorg. Allg. Chem., **338**, 22 (1965).
6. Hopf G., Paetzold R., Z. Anorg Allg. Chem., **403**, 137 (1974).
7. Apostolescu M., *Compuşi noi cu seleniu în moleculă* Teză de doctorat, Inst. polit., Iaşi, 1977.
8. Simon A., Paetzold R., Z. Anorg. Allg. Chem., **301**, *5—6*, 246 (1959).
9. Blinc R., Hadzi D., Molec. Phys., **1**, 391 (1958).
10. Blinc R., Hadzi D., J. Chem. Soc. (London), 4536 (1958).
11. Scott T. Jr., Wagner E. L., J. Chem. Phys., **30**, 465 (1959).
12. Milligan B., Spinner E., Swan I., J. Chem. Soc., 1919 (1961).
13. Prevorsek D., J. Phys. Chem., **66**, 769 (1962).
14. Macovei P. V., Robinson W. D., Appl. Spectroscopy, **19**, 48 (1965).
15. Rao C. N. R., Venkataraghavan, Spectrochim. Acta, **17**, 541 (1962).
16. Rao C.N.R., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Academic Press, New-York, 1963.
17. Elmore D. T., J. Chem. Soc. 3489 (1958).
18. Suzuki I., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1286 (1962).
19. Suzuki I., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1448 (1962).
20. Suzuki I., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1456 (1962).
21. Tinter M. R., J. Chem. Soc., 997 (1960).

NEW COMPOUNDS WITH SELENIUM IN MOLECULE

III. The Infrared Study of the N, N′ - bis - (dithiooxamidil) - Selenoxid

(Summary)

The infrared spectrum of the compound, N N′ - bis-(thiooxamidil) - selenoxid, resulting from the reaction between the selenious acid and di-thiooxamide, are investigated, with the aim to establish the structural formula.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 545.33

POLAROGRAPHY OF TRIETHANOLAMINE COMPLEXES WITH SOME TRANSITIONAL METALS AND THE KINETIC STUDY OF OXIDATION REACTIONS

BY

EUGENIA SAVIUC

1. Introduction

The method of kinetic polarographic currents, worked out by Wiesner [1] and mathematically substantiated by Koutecky [2], is used for the study of fast chemical reactions.

Kinetic polarographic currents appear in electrode processes where the current is determined by a chemical reaction occurring in the vicinity of the electrode.

In the case of chemical reactions occurring in parallel to the electrode process, case studied in the present paper, the diagram of the process [3] may be viewed as follows :

$$A + ne^- \rightleftarrows B \quad \text{(a) electrode process,}$$

$$B + X \rightleftarrows A \quad \text{(b) parallel chemical reaction,}$$

with : A — initial electroactive combination, B — reduced form, X — oxidizer.

Product B, resulting from the electrode process, is oxidized relatively fast with oxidizer X in an oxidation reaction. In this reaction, the initial electroactive form A is regenerated. From a polarographic standpoint, the existence of the two simultaneous processes is revealed by a rise in the limiting polarographic current, due to the reducing of substance A.

In most of the oxidation reactions described in speciality literature, the oxidizers used are hydrogen peroxide [4] ... [8], hydroxylamine [19] ... [23], perchloric acid [24] ... [29], oxygen salts such as chlorates, nitrates, perchlorates [30] ... [35], etc.

Speciality literature [36], [37] points out that hydroxylamine has high oxidation properties for high pH values.

The polarographic study of hydroxyalmine oxidation — reduction properties has been carried out by Brikum [38]. The author shows that the hydroxylamine half-wave potential shifts to more negative values as pH rises from 4 to 10, namely from — 1.5 V to — 1.94 V (as against the saturated calomel electrode).

Koryta [23] has studied the oxidation reaction of Fe (II) to Fe (III) in the presence of hydroxylamine as oxidizer. As the medium has a high pH, the author uses in this study the complex Fe (III) with triethanolamine which is stable in the field of high pH.

Ethanolamines [39] ... [49] yield stable complexes with metals in the high pH range, due to the presence of amine nitrogen and hydroxyl oxygen in the molecule. The nitrogen atom of ethanolamine evinces sp^3 hybridization [39].

The doublet of non-participating electrones of nitrogen is reactive and grants a dipolar moment to the ethanolamine molecule. The reactivity of the non-participating electron doublet of nitrogen is also raised by the inductive effect of the ethanol radical ($—CH_2—CH_2OH$). Thus the nitrogen of ethanolamines shows a high tendency to form covalent bonds with species in solution, being a very active complexing agent.

Kirson and Barsily [50] have studied the alcohol groups of ethanolamines. These authors point out that the increase of the number of alcohol groups occurs at the expense of the hydrogen atoms of the amine raises the stability of complexes in aqueous solution.

Subrahmanya [40] has studied polarographically (mono-, bi- and tri-) ethanolamine complexes with iron, cadmium, nickel, cobalt, copper, lead and zinc.

2. Experimental

2.1. Apparatus and Working Technique

Polarograms were recorded by means of the L.P. 55 and L.P. 60 polarographs.

For the accurate recording of the half-step potential, the H type cell was used, where the anode compartment (saturated calomel electrode) is separated from the cathode by a ground cock, in whose opening there was KCl —saturated agar-agar. The cathode compartment of the cell has double walls to maintain constant temperature within a range $\pm$ 0.5°C, by means of a Wöpser thermostate.

Argon was used to remove oxygen.

2.2. Reactives Used

a) *Hydroxylamine Hydrochloride.* Since pure hydroxylamine is not stable around 15°C, its hydrochloride was used (Loba —Chemic —Wien — Fischamand) *pro analysi.* The concentration of the solution of hydroxylamine hydrochloride was determined by oxidation with potassium bromate, in the presence of potassium iodide in hydrochloric acid medium [51]. The released iodine was titrated with thiosulfate. Solutions of hydro xylamine with a 10^{-1} M concentration were used.

b) *Triethanolamine* (Loba —Chemic —Wien —Fischamand) *pro analysi* was used as hydrochloride obtained by precipitation with alcohol solution of hydrochloric acid and recrystallized from alcohol several times. The solid product was oven-dried at 120°C, to remove the excess of alcohol and hydrochloric acid.

c) *Sodium Hydrate* (Chemapol, Prague-Czechoslovakia) was used as a 0.1 N solution, whose concentration is established by dosage with oxalic acid.

d) *Metal Salts.* We used $Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$ and $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ „Sterling Chemical Reagent" products *pro analysi,* and $MnCl_2.4H_2O$ and $CuSO_4.5H_2O$, analytical grade, „Reactivul" products purified by recrystallization.

3. Results and Discussions

3.1. Polarography of Triethanolamine Complexes

a) *The Complex of Cu(II) and Triethanolamine* was obtained in solution by dissolving the amount of $CuSO_4 . 5H_2O$ required for a 10^{-3} M solutions of Cu^{2+} ions, in a small amount of water, to which was added

the triethanolamine amount corresponding to a 10^{-1} M concentration. The quantities were seen in the graduated flask.

The obtention of the Cu(II) complex with triethanolamine is shown by the intensification of the blue colour of copper sulfate. The concentration of the polarographed solution was 10^{-4} M Cu^{2+} and 10^{-2} M triethanolamine in the presence of 0.1 N NaOH with pH = 13 ... 14.

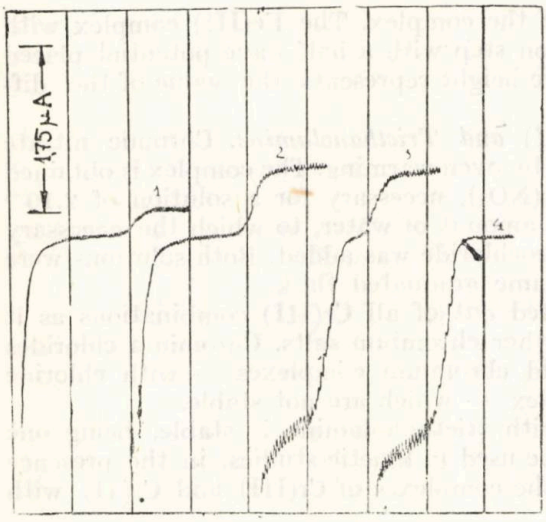


Fig. 1. —Sensitivity 1/20, starting potential 0 V, height of Hg column 65 cm: *1*—10^{-2} M triethanolamine, 2.03×10^{-1} M NaOH; *2*—10^{-4} M Cu^{2+}, 10^{-2} triethanolamine, 2.03×10^{-1} M NaOH; *3*—10^{-4} Cu^{2+}, 10^{-2} triethanolamine, 2.03×10^{-1} M NaOH, $1.075.10^{-2}$ M hydroxylamine; *4*—2.03×10^{-1} M NaOH, 1.075×10^{-2} M hydroxylamine.

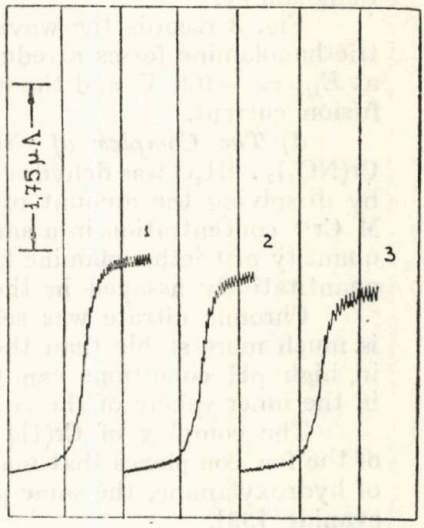


Fig. 2. — Sensivity 1/20, starting potential —0.2 V; solution 10^{-3} M Mn^{2+}, 10^{-2} M triethanolamine, 2.03×10^{-1} M NaOH; height of the Hg column: *1* — 65 cm, *2* — 55 cm, *3* — 45 cm.

Results obtained by the polarographic recording are shown in Fig. 1, where comparison is possible for the copper complex step in the presence and in the absence of triethanolamine.

It is noticed that copper half-wave potential coincides with that of triethanolamine for pH = 14.

b) *The Complex of Mn (III) and Triethanolamine.* To obtain that complex, accurate solutions of 10^{-3} M Mn^{2+} and 10^{-1} M triethanolamine were made. The complex of *Mn(III)* with triethanolamine is obtained at the moment of polarography from previously obtained solutions by the addition of sodium hydrate, in the presence of air oxygen. The emergence of a deep green colour points to the obtention of the complex, as shown in literature [42].

The complex of Mn(III) and triethanolamine yields a revertible polarographic reduction wave with $E_{1/2} = -0.46$ V (Fig. 2).

c) *The Complex of Fe(III) and Triethanolamine.* Dehydrated $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ is dissolved in a few water drops and slightly warmed

up until a transparent solution is obtained. To the clear solution, the calculated amount of triethanolamine hydrochloride was added to avoid gradual precipitation of ferric hydroxide. The solution of the formed complex was quantitatively assayed in the graduated flask.

The waves height decrease in proportion as triethanolamine concentration and alkalinity increase. Good polarographic results were obtained with the solution of 10^{-4} M Fe^{2+} concentration in 2.10^{-2} M triethanolamine.

Fig. 3 records the wave of the complex. The Fe(III) complex with triethanolamine forms a reduction step with a half-wave potential placed at $E_{1/2} = -0.8$ V, and the wave height represents the value of the diffusion current.

d) *The Complex of Cr(III) and Triethanolamine.* Chromic nitrate $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ was dehydrated by oven warming. The complex is obtained by dissolving the amount of $Cr(NO_3)_3$ necessary for a solution of 2.10^{-3} M Cr^{3+} concentration in a small amount of water, to which the necessary quantity of triethanolamine hydrochloride was added. Both solutions were quantitatively assayed in the same graduated flask.

Chromic nitrate was selected out of all Cr(III) combinations as it is much more stable than the other chromium salts. Chromium chlorides in high pH conditions can yield chromium complexes — with chlorine in the inner sphere of the complex — which are not stable.

The complex of Cr(III) with triethanolamine is stable, being one of the few complexes that may be used in kinetic studies, in the presence of hydroxylamine, the same as the complexes of Cr(III) and Cr(II) with cyanide [52].

Fig. 4 records the wave of Cr(III) complex with triethanolamine.

Experimental studies have pointed out that the solution which corresponds to a concentration of 10^{-3} M Cr^{3+} and 10^{-1} M triethanolamine has a well defined step with the value of the half-wave potential $E_{1/2} = -1.7$ V.

In the absence of triethanolamine, the solution of hydrochromites mixture has a little defined chromium step, since it is superimposed on that of sodium used as a basic electrolyte and a high pH medium. If the concentration of triethanolamine hydrochloride rises much more than that mentioned on recorded steps, there occur maxima before the limiting polarographic current, accounted for by adsorption phenomena of triethanolamine on the mercury drop. When the Cr^{3+} ion concentration is lower than 10^{-3} M Cr^{3+}, the step of the diffusion current is not clear since it superposes on that of the basic electrolyte, for the used values of alkaline pH.

3.2. Polarographic Study of Some Oxidation Reactions

By the method of kinetic polarographic current one has studied the chemical oxidation reactions of the following metals : Mn, Fe, Cr from the state of oxidation II to III, and Cu from I to II.

a) *Polarographic Characterization of the Oxidizer.* Hydroxylamine was used as oxidizer since its concentration may be accurately determined

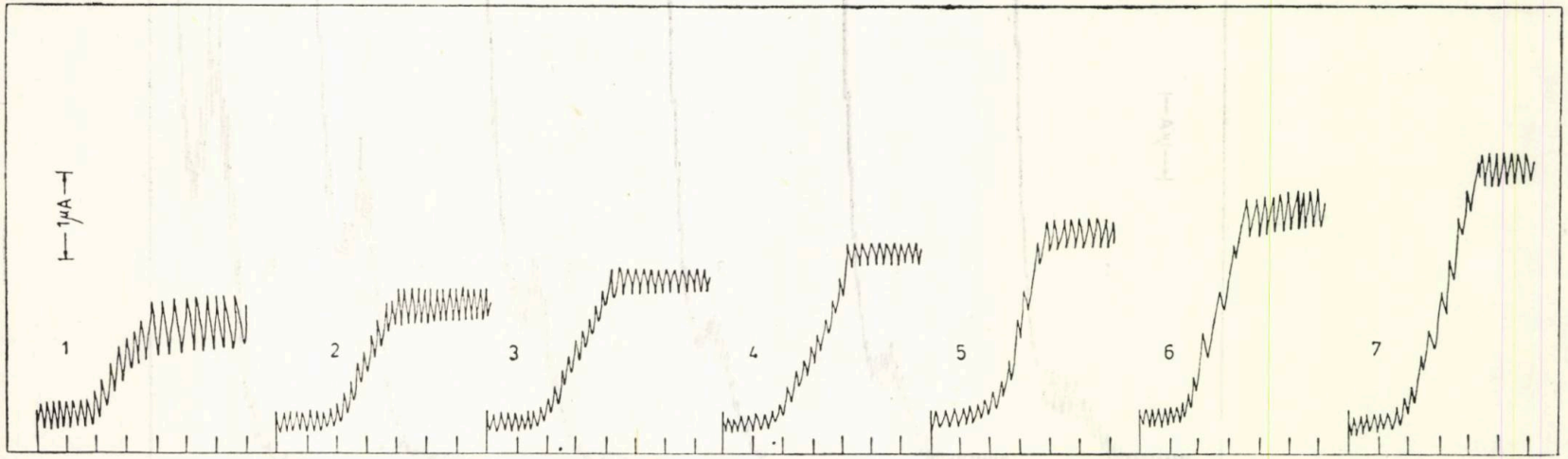


Fig. 8. — Sensitivity 1/70, starting potential — 0 V, composition of solution 10^{-3} M Fe^{3+}, 2×10^{-1} M triethanolamine, 0.10×10^{-1} NaOH; height of the Hg column: *1* — 256 cm, 2 — 35 cm *3* — 44.7 cm, *4* — 56.2 cm, *5* — 64.7 cm, *6* — 75 cm, *7* — 83 cm.

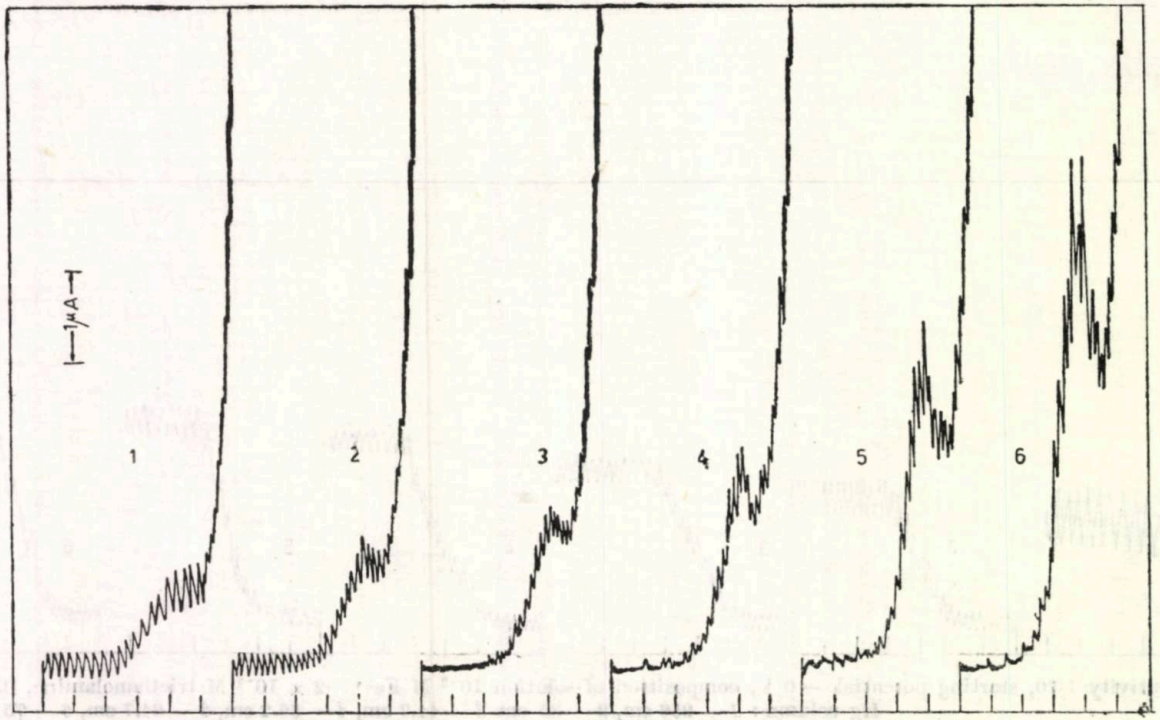


Fig. 4. — Sensitivity 1/200, starting potential —1.4 V, solution 10^{-3} M Cr^{3+}, 10^{-1} M triethanolamine, 0.1 × 10^{-1} M NaOH ; height of the Hg column : *1* — 25.7 cm, *2* — 35.2 cm, *3* — 44.6 cm, *4* — 57.2 cm, *5* — 68.4 cm, *6*— 75.2 cm.

and it does not yield such a great chain of secondary reactions as it happens in the case of hydrogen peroxide [53], [54].

Fig. 5 shows the polarogram of hydroxylamine in basic solutions of 0.1 N NaOH.

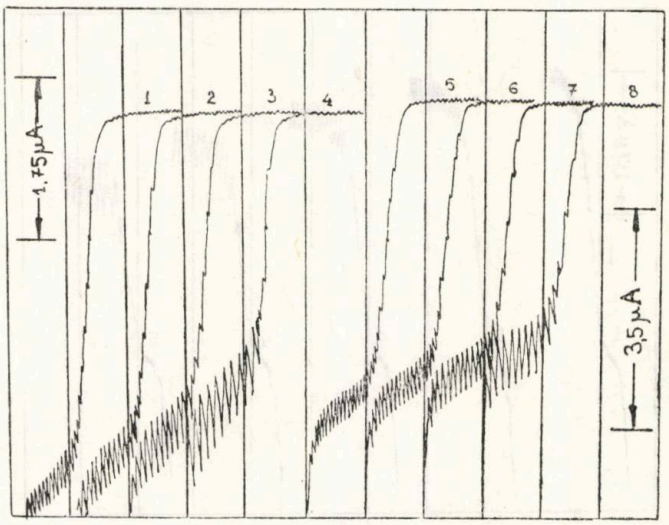


Fig. 5. — Starting potential 0 V ; sensitivity 1/20 ; composition of solutions : 2.68×10^{-2} M hydroxylamine, 2.03×10^{-1} M NaOH, height of the Hg column : *1* — 65 cm, *2* — 55 cm, *3* — 45 cm and *4* — 35 cm ; sensitivity 1/30 ; solutions concentration 3.22×10^{-2} M hydroxylamine, 2.03×10^{-1} M NaOH ; height of the Hg column : *5* — 65 cm, *6* — 55 cm, *7* — 45 cm and *8* — 35 cm.

Hydroxylamine has an anode polarographic wave with $E_{1/2} = -0.26$ V. The cathode step is superimposed on the sodium ion step in alkaline solutions with pH = 13 ... 14 and cannot be recorded.

The height of the polarographic wave is proportional to the concentration of hydroxylamine in the solution and depends on the height of the mercury column, which points to a diffusion current. Subsequently, in the range of pH = 13 ... 14 and between −0.2 V and the value of the reduction potential of the ions in the basic solution, one can study the oxidation reactions of metals oxidized within this potential range, in the presence of hydroxylamine as oxidizer.

Thanks to the high pH value (= 13 ... 14), where the oxidation reaction occurs in the presence of hydroxylamine as oxidizer, metal complexing is necessary to prevent hydrolysis phenomena.

b) *Oxidation Reaction of Cu(I) to Cu(II).* The polarogram of the Cu(II) complex with triethanolamine in the presence of hydroxylamine is seen in curve *3* of Fig. 1. The influence of the mercury column height on the polarographic wave of the copper complex in the presence of hydroxylamine is shown in Fig. 6.

The polarogram represented in Fig. 6 points out that a diffusion, not a kinetic current is obtained in the presence of hydroxylamine. These results agree with those of A n d e r s o n [55], [56]. who has shown by mass spectroscopy that Cu(II) catalyses hydroxylamine oxidation.

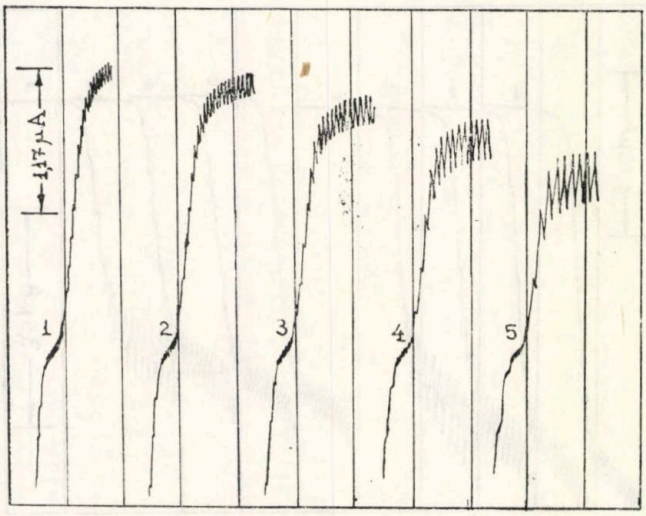


Fig. 6 — Sensitivity 1/15, starting potential — 0.2 V, composition of solution : 10^{-3} M Cu^{2+}, 10^{-1} M triethanolamine, 2.03 × × 10^{-1} M NaOH, 1.075 × 10^{-2} M hydroxylamine ; height of the Hg column : *1* — 65 cm, *2* — 55 cm, *3* — 45 cm, *4* — 35 cm, *5* — 25 cm.

Polarograms shown in Figs. 1 and 6 point out that Cu(I) is not oxidized in the presence of hydroxylamine and that there occurs only the reduction of Cu(II) to Cu(I).

It is likely that in the medium of sodium hydroxide, the reduction reaction of Cu(II) by hydroxylamine should be favoured. In this case hydroxylamine acts as a reducing agent.

c) *Manganese Oxidation Reaction.* The polarographic wave of Mn(III) with triethanolamine, presented in Fig. 2, cannot be used to study Mn(II) oxidation reaction, since the complex of triethanolamine with Mn(III) spontaneously react with hydroxylamine, as K o r y t a [23] also noticed.

Hydroxylamine probably reduces Mn(III) to the oxidation state (II). The combinations of Mn(II) in the presence of the oxidizer and in an alkaline medium immediately separate MnO_2.

d) *The Oxidation Reaction of Fe(II) to Fe (III).* The oxidation reaction of Fe(III), complexed with triethanolamine in the presence of hydroxylamine as oxidizer, was studied by K o r y t a [23]. In the presence of hydroxilamine the wave height of the Fe(II) complex is much greater and it is due to a higher value current than the diffusion one, called limiting current (i_l), which has a kinetic character (Fig. 7). The nature

of this current was verified by studying the influence of the mercury column height variation on the limiting current value and it is shown in Fig. 7.

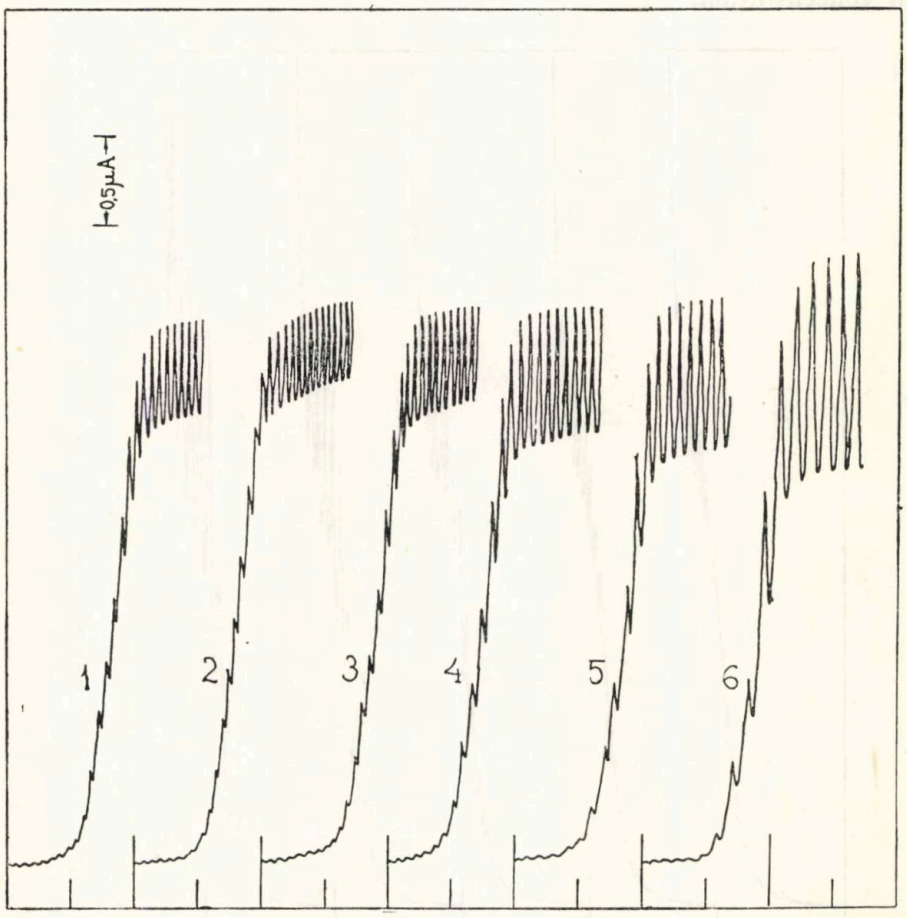


Fig. 7. — Sensitivity 1/50, starting potential — 0.6 V, solution : 10^{-3} M Fe^{3+}, 2 × 10^{-1} M triethanolamine, 0.10 × 10^{-1} M NaOH, 1.075 × 10^{-2} M hydroxylamine ; height of the Hg column : *1* — 106 cm, *2* — 90.5 cm, *3* — 80.5 cm, *4* — 71.7 cm ; *5* — 63 cm ; *6* — 52 cm.

e) *Oxidation Reaction of Cr(II) to Cr(III).* Literature studies [57]...[61] concerning oxidation reaction of various complexes of Cr(II) to Cr(III) show that this system is much less stable. Its instability is due to the fact that after being reduced to the appropriate Cr(II) complexes, they are very quickly changed into hydroxo complexes in alkaline medium and, for that matter, the depolarizer cannot be regenerated exactly in the original form.

In the present research, chromium oxidation reaction was studied in the same conditions as that of iron, that is alkaline pH (= 13 ... 14), triethanolamine as ligand and hydroxylamine as oxidizer. These con-

ditions were selected to study chromium oxidation reaction, starting from the idea that reducing systems, with more negative standard potentials, are steadier in the alkaline medium, which corresponds to a reduced H^+ ion concentration.

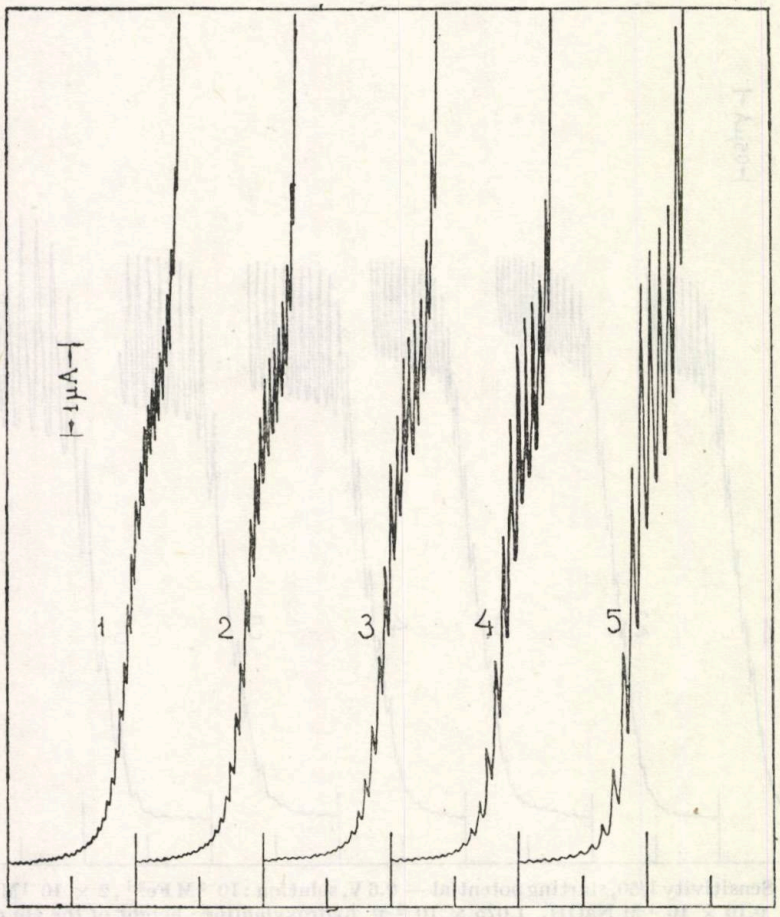


Fig. 8 . — Sensitivity 1/100, starting potential — 1.4 V, solution : 2.10^{-3} M Cr^{3+}, 10^{-1} M triethanolamine, 0.115×10^{-1} M NaOH, 1.78×10^{-1} M hydroxylamine ; height of the Hg column : *1* — 106 cm, *2* — 89 cm, *3* — — 70 cm, *4* — 57.5 cm, *5* — 45 cm.

The use of the hydroxylamine as chromium oxidizer was attempted also by K o r y t a [23], without positive results, in the conditions of employing an acetate-buffer system.

In the presence of hydroxylamine, the complex of Cr(III) with triethanolamine yields a higher wave, corresponding to a limiting current with a kinetic character, as it does not change with the variation of the mercury column height, represented in Fig. 8.

Polarographic results show that the reaction between hydroxylamine and the reduced form of chromium combination occurs with sufficient speed only in the neutral or alkaline medium and accounts for the fact that we have succeeded in studying the oxidation reaction of Cr(II) to Cr(III).

4. Conclusions

From the polarographic study carried out on triethanolamine complexes with the metals Mn(III), Fe(III), Cr(III) and Cu(II) in the absence and in the presence of hydroxylamines, there results several conclusions:

1. In oxidation reactions, it is recommended that hydroxylamine should be used as oxidizer, since it exhibits high properties at high pH values (= 13 ... 14).

2. To reach a pH value of 13 ... 14, solutions of 1 M NaOH were used. The choice of this solution, capable to ensure a high concentration for OH^- ions, is recommended because she can also play the role of a basic electrolyte, Na^+ ions having a sufficiently negative reduction potential.

3. The hydrolysis phenomenon of the studied metals was avoided by their complexing with triethanolamine.

4. A polarographic study was made on triethanolamine complexes with the metals Cu(II), Mn(III), Fe(III) and Cr(III) in solutions with high pH values. These complexes yield well defined, reversible and reproductible polarographic waves, suitable for the polarographic study of those metals for high pH.

The complexes of triethanolamine with the mentioned metals are stable in these conditions and have the following values of the halfwave potential as against the ESC electrode:

$$E_{1/2}\,Cu = -0.42\ V\ ;\ E_{1/2}\,Mn = -0.46\ V\ ;\ E_{1/2}\,Fe = -0.8\ V.$$

5. In the literature, no data are known referring to the polarographic study of the Cr(III) complex with triethanolamine, for which a value of the half-wave potential was determined as against ESC: $E_{1/2}\,Cr = -1.7$ V.

6. The polarographic study of the triethanolamine complexes with the above mentioned metals in the presence of hydroxylamine as oxidizer points out that only iron and chromium complexes yield oxidation reactions parallel to the electrode reaction, which can be studied by the method of the kinetic polarographic currents.

Received, May 30, 1978

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Inorganic and
Analytical Chemistry

REFERENCES

1. Wiesner K., Z. Electrochem., **49**, 164 (1943).
2. Koutecký J., Coll. Czech., Chem., Communs., **20**, 116 (1955); Chem. Listy, **48**, 1314 (1954).

3. Heyrovsky J., Kuta J., *Principles of Polarography*. Prague, 1965, 339—400.
4. Haber F., Weiss J., Proc. Roy. Soc. (London), A **147**, 332 (1934).
5. Brdička R., Wiesner K., Coll. Czech. Chem. Communs., **12**, 138 (1947).
6. Kolthoff I. M., Parry E. P., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3728 (1951).
7. Baxandale J. H., Evans M. G., Park G. S., Trans. Faraday Soc., **42**, 155 (1946).
8. Doskocil J., Sb. Mezinard. Polarog. Sjzdu. Praze, 1.st. Congr., 1951, Pt. I, Proc., 674—679.
9. Stavek E., Sb. Mezinard. Polarog. Sjzdu. Praze, 1. st. Congr., 1951, Pt. I, Proc., 789—798.
10. Kolthoff I. M., Parry E. P., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5315 (1951).
11. Kolthoff I. M., Parry E. P., Sb. Mezinard. Polarog. Sjzdu. Praze, 1.st. Congr., 1951, Pt. I, Proc., 145—154.
12. Kolthoff I. M., Jordan J., J. Am. Chem. Soc., **74**, 570, 480 (1952).
13. Kolthoff I. M., Jordan J., Anal. Chem., **24**, 1074 (1952).
14. Mader P. M., J. Am. Chem. Soc., **82**, 2956 (1960).
15. Matyska B., Coll. Czech. Chem. Communs., **22**, 1758 (1957).
16. Matyska B., Duskova F. P., Chem. Listy, **51**, 839 (1957).
17. Matyska B., Chem. Listy, **51**, 848 (1957).
18. Matyska B., Duskova F. P., Chem. Listy, **51**, 1791 (1957).
19. Davis P., Evans M. G., Higginson W. C. E., J. Chem. Soc., 2563 (1951).
20. Blazek A., Koryta J., Chem. Listy, **47**, 26 (1953).
21. Koryta J., Tenygl J., Coll. Czech. Chem. Communs., **19**, 839 (1954).
22. Koryta J., Chem. Zvesti, 8, 723 (1959).
23. Koryta J., Chem. Listy, 48, 514 (1954) ; Coll. Czech. Chem. Communs., **19**, 666 (1954).
24. Laitiner H. A., Zeigler W. A., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3045 (1953).
25. Rechnitz G. A., Laitiner H. A., Analyt. Chem., **33**, 1473 (1961).
26. Höltje R., Geyer R., Z. Anorg. Allgem. Chem., **246**, 258 (1941).
27. Haight G. P. Jr., Anal. Chem., **23**, 1505 (1951).
28. Haight G. P. Jr., Sager W. F., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6056 (1952).
29. Haight G. P. Jr., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4718 (1954).
30. Johnson M. G., Robinson R. J., Analyt. Chem., **24**, 366 (1952).
31. Kolthoff I. M., Hodara I., J. Electroanal. Chem., **4**, 369 (1952).
32. Kolthoff I. M., Hodara I., J. Electroanal. Chem., **5**, 2 (1963).
33. Kolthoff I. M., Hodara I., J. Electroanal. Chem., **5**, 165 (1963).
34. Haight G. P. Jr., Acta Chim. Scand., **15**, 2012 (1961).
35. Haight G. P. Jr., Katz A., Acta Chim. Scand., **16**, 659 (1962).
36. Gold E., *Inorganic Reactions and Structure*. Henry Holl a. Co., N. Y., 1959, 234—236.
37. Durrant P. J., Durrant B., *Introduction to Advanced in Inorganic Chemistry*. Longmans, London, 1962, 651—654, 700—702.
38. Брикум И. М., Хим. и хим. технол., Алма-Ата, **1**, 67 (1963) ; C.A., **62**, 8673 g (1965).
39. Grall M., *Étude électrochimique des propriétés chimiques dans l'éthanolamine et ses mélanges avec l'eau*. Thèse, 1964.
40. Subrahmanya R. S., *Advances in Polarography*. Proc. of the Second Internat. Congress, Cambridge, 1959, II, 674.
41. Giboud M., C. r. Ac. Sci., Paris, **238**, 1127 (1954).
42. Foucherre J., Benzet C., Bull. Soc. Chim. France, 841 (1955).
43. Hwong Am Kim, J. Korean. Chem. Soc., 7, *1*, 34 (1963) ; C. A., **59**, 14901 f (1963).
44. Kirson B., Barsily L., Bull. Soc. Chim. France, 1926 (1959).
45. Jessop G., Nature, **158**, 59 (1946).
46. Wolfson H., Nature, **153**, 375 (1944).
47. Flannery R. J., Bacon K., Griele M., Wand T. D., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2996 (1955).
48. Fischer J. F., Hall J. L., Analyst. Chem., **34**, 1094 (1962).
49. Stammler M., Metall (Berlin), **20**, *8*, 841 (1966) ; C. A., **65**, 14820 b (1966).
51. Kurternaceker A., Z. Anorg. Allgem. Chem., **120**, 261 (1922).
52. Fischerova E., Fischer O., Coll. Czech. Chem. Communs., **30**, 675 (1965).
53. Abel E., Magyar Kem. Foly., **83**, 422 (1952).
54. Erdey L., Inczedy J., M. T. A. Kem. Ind. Aszt., **5**, 513 (1955).
55. Anderson J. H., Analyst, **89**, 357 (1964).

56. Anderson J. H., Analyst, **91**, 532 (1966).
57. Manok F., Tokés B., Stud. Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **2**, 35 (1959).
58. Fischer O., Dračka O., Coll. Czech. Chem. Communs., **26**, 1505 (1961).
59. Fischer O., Dračka O., Fischerova E., Coll. Czech. Chem. Communs., **25**, 323 (1960).
60. Fischerova E., Fischer O., Coll. Czech. Chem. Communs., **30**, 675 (1965).
61. Fischerova E., Coll. Czech. Chem. Communs., **30**, 177 (1965).
62. Kurtenaceker A., Werner F., Z. Anorg. und Allgem. Chem., **160**, 333 (1927).

POLAROGRAFIA COMPLECŞILOR TRIETONOLAMINEI CU UNELE METALE TRANZIŢIONALE ŞI STUDIUL CINETIC AL REACŢIILOR DE OXIDARE

(Rezumat)

Se urmăreşte stabilirea unor sisteme convenabile pentru studiul cinetic al reacţiilor de oxidare prin metoda curenţilor polarografici cinetici. Astfel, s-a întreprins un studiu polarografic al complecşilor trietanolaminei cu următoarele metale : cupru, mangan, fier şi crom în absenţa şi în prezenţa hidroxilaminei ca oxidant. Rezultatele obţinute arată că complecşii trietanolaminei cu fierul şi cromul, în prezenţa hidroxilaminei ca oxidant, la pH ridicat, dau reacţii de oxidare paralele procesului electrodic.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 545.33 : 547.415.1

STUDIUL POLAROGRAFIC, AMPEROMETRIC ŞI SPECTROFOTOMETRIC AL REACŢIEI DINTRE *o*-FENILEN-DIAMINĂ ŞI Fe(III)

DE

M. FURNICĂ

1. Introducere

Datele din literatura de specialitate [1] arată că la interacţiunea *o*-fenilen-diaminei (*o*-FDA) cu Fe (III) pot lua naştere, în funcţie de aciditatea mediului, 2, 3-diamino-fenazină (2,3 - DAF) şi 2-oxi-3-amino-fenazină.

Astfel, Mayer şi Berends [2], folosind ca mediu de reacţie o soluţie de HCl ~ ~ 0,3 N, au obţinut 2,3 - DAF şi 2-oxi-3-amino-fenazină, în cantităţi egale.

Papafil şi colaboratorii [3], efectuînd reacţia în soluţii cu pH-ul cuprins între 1 şi 2, în exces de *o*-FDA, presupun formarea unui amestec de combinaţii complexe colorate ale fierului, în ambele stări de oxidare, atît cu *o* - FDA, cît şi cu 2,3 - DAF.

Pînă în prezent literatura nu conţine date în legătură cu formarea unor astfel de combinaţii în soluţii apoase. În schimb, au fost obţinute combinaţii complexe ale *o*-FDA cu unele halogenuri ale Fe (II), în alcool anhidru şi în atmosferă de azot [4].

Pentru a veni cu noi date, privind interacţiunea *o*-FDA cu Fe (III), în soluţii apoase, precum şi în scopul lărgirii sferei de aplicare a *o*-FDA în practica analitică, s-a întreprins prezentul studiu polarografic, amperometric şi spectrofotometric al acestei reacţii.

2. Partea experimentală

2.1. Studiul polarografic

Aplicarea metodei polarografice la studiul reacţiei dintre *o*-FDA şi Fe (III) se bazează pe faptul că atît Fe (III) cît şi produsul de oxidare al *o*-FDA formează unde polarografice bine conturate. Prin folosirea acestei metode există, deci, posibilitatea de a se constata dacă ionii de Fe (III) şi de Fe (II) formează sau nu combinaţii complexe cu *o*-FDA sau cu 2,3-DAF, în soluţii apoase şi dacă în timpul reacţiei se fromează unul sau ambii produşi de oxidare ai *o*-FDA.

Soluţia de *o*-FDA s-a preparat prin solvirea, în apă distilată, a unei cantităţi corespunzătoare de *o*-FDA, purificată prin mai multe recristalizări din alcool etilic, iar soluţiile de Fe (III) şi Fe (II) s-au preparat din $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, respectiv din $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, avînd pH =2. Soluţia

de 2,3-DAF s-a preparat, de asemenea, prin solvirea unei cantități corespunzătoare de 2,3-DAF, obținută după metoda lui M a y e r și B e r e n d s [2].

Ca electrod de referință s-a folosit electrodul de calomel saturat, iar ca electrod polarizabil, electrodul picător de mercur.

Oxigenul din soluțiile cercetate s-a eliminat prin trecerea unui curent de hidrogen, timp de 20 min înainte de fiecare determinare.

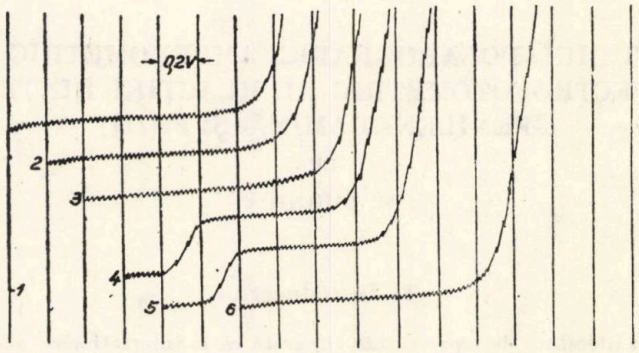


Fig. 1. — Curbele polarografice ale soluțiilor de: Fe (III) (curba *1*); Fe (II) (curba *2*); Fe (II) și *o*-FDA (curba *3*); Fe (III) și *o*-FDA (curba *4*); 2,3- DAF (curba *5*) și a soluției de bază (curba *6*); tensiunea inițială 0,0 V; sensibilitatea galvanometrului 1/100, pentru curbele *1*, *2*, *3*, *6* și 1/50, pentru curbele *4* și *5*.

În fig. 1 sînt redate curbele polarografice ale soluțiilor de Fe (III) și de Fe (II), în absența și în prezența *o*-FDA, precum și curba polarografică a unei soluții de 2,3-DAF. Compoziția acestor soluții este redată în tabelul 1.

Tabelul 1

Compoziția soluțiilor cu care s-au obținut curbele polarografice redate în fig. 1

Curba	ml soluție de:						
	Fe (II) 0,01 M	Fe (II) 0,01 M	*o*-FDA 0,1 M	2,3-DAF 0,0033 M	$NaNO_3$ M	gelatină 0,1 %	Soluție tampon de pH = 2
1	2	—	—	—	1	1	6
2	—	2	—	—	1	1	6
3	—	2	2	—	1	1	4
4	2	—	2	—	1	1	4
5	—	—	—	1	1	1	7
6	—	—	2	—	1	1	6

Din analiza polarogramelor *1* și *4* rezultă că la adăugarea *o*-FDA întreaga cantitate de Fe (III) este redusă la Fe (II) și deci este exclusă ipoteza formării unei combinații complexe între Fe (III) și *o*-FDA sau între Fe (III) și 2,3-DAF.

De asemenea, din analiza polarogramelor *4* și *5* rezultă că în timpul reacției *o*-FDA cu Fe (III) se formează numai 2,3-DAF, întrucît unda polarografică a produsului de oxidare (curba *4*) este identică cu cea a unei cantități echivalente de 2,3-DAF (curba *5*). Identitatea celor două unde permite să se conchidă că nici Fe (II) nu formează combinații complexe cu 2,3-DAF.

Polarogramele *2* și *3* indică faptul că atît ionii de Fe (II) cît și *o*-FDA nu formează unde de reducere în domeniul de potențial limitat de reducerea ionilor de hidrogen din soluția de bază folosită.

Pentru obținerea undei de reducere a Fe (II) s-a folosit soluția tampon acetat—acid acetic, avînd pH = 6 [5].

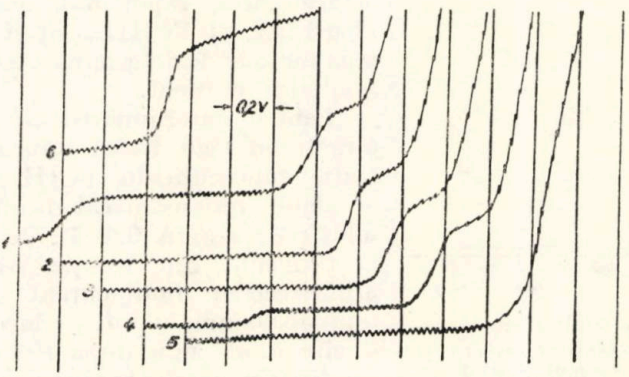


Fig. 2. — Curbele polarografice ale soluțiilor de: Fe (III) (curba *1*); Fe (II) (curba *2*); Fe (II) cu *o*-FDA (curba *3*); Fe (III) cu *o*-FDA (curbele *4* și *6*); a soluției de bază cu *o*-FDA (curba *5*); tensiunea inițială 0,0 V; sensibilitatea galvanometrului 1/100, pentru curbele *1*...*5* și 1/50, pentru curba *6*.

În fig. 2 sînt redate curbele polarografice ale soluțiilor de Fe (III) și de Fe (II), în absența și în prezența *o*-FDA, avînd compoziția redată în tabelul 2.

Tabelul 2

Compoziția soluțiilor cu care s-au obținut curbele polarografice redate în fig. 2

Curba	ml soluție de:						
	Fe (III) 0,02 M	Fe (II) 0,02 M	*o*-FDA 0,1 M	$NaNO_3$ 1 M	gelatină 0,25 %	alcool etilic	soluție tampon de pH = 6
1	1	—	—	2,5	1	5	15,5
2	—	1	—	2,5	1	5	15,5
3	—	1	1	2,5	1	5	14,5
4	1	—	1	2,5	1	5	14,5
5	—	—	1	2,5	1	5	15,5
6	Reproducerea curbei *4* la o altă sensibilitate a galvanometrului						

Din analiza curbelor redate în fig. 2 rezultă că Fe (II) nu formează combinații complexe cu *o*-FDA sau cu 2,3-DAF, în condițiile cercetate.

Polarograma *4* evidențiază faptul că în urma reacției Fe (III) cu *o*-FDA se formează ioni de Fe (II) ($E_{1/2} \approx -1{,}30$ V) și 2,3-DAF ($E_{1/2} \approx \approx -0{,}52$ V).

2.2. Studiul amperometric

S-a constatat că în condițiile în care s-a efectuat studiul polarografic (pH = 2) există o dependență liniară între înălțimea undei Fe (III) și concentrație. Acest fapt a permis folosirea titrării amperometrice, atît la determinarea raportului de interacțiune al *o*-FDA cu Fe (III), cît și la elaborarea unei metode de determinare amperometrică a acestui element.

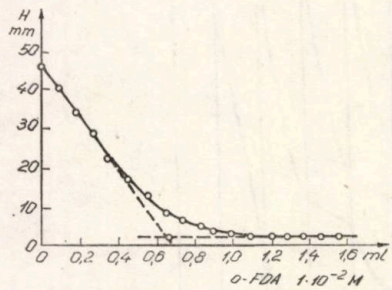
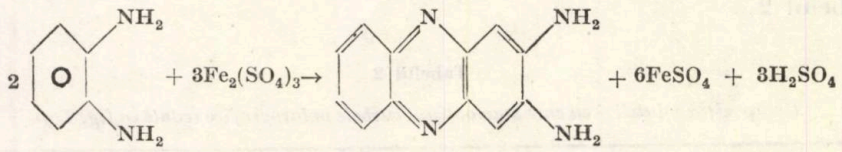


Fig. 3. — Curba titrării amperometrice a 1,17 mg Fe (III) cu o soluție de *o*-FDA 0,01 M ; volumul inițial 10 ml ; tensiunea 0,2 V ; sensibilitatea galvanometrului 1/100.

Pentru determinarea raportului de interacțiune s-au titrat soluții de concentrație cunoscută în Fe (III), sub formă de alaun feriamoniacal de pH = 2, cu o soluție de *o*-FDA 0,01 M, de același pH.

Oxigenul din soluție s-a îndepărtat prin trecerea unui curent de hidrogen, timp de 20 min, înainte de începerea titrării și cîte două min după fiecare adaos de reactiv. Cu datele obținute s-au construit grafice de forma celui redat în fig. 3, care au condus la concluzia că raportul de interacțiune al Fe (III) cu *o*-FDA este de 6 Fe : 2 *o*-FDA.

Pe baza acestui raport de interacțiune se poate considera că în soluție apoasă, de pH = 2, reacția dintre Fe (III) și *o*-FDA are loc cu formarea unui singur produs de oxidare al *o*-FDA :



2.3. Studiul spectrofotometric

Reacția *o*-FDA cu Fe (III) fiind o reacție de culoare [3], a permis folosirea metodei spectrofotometrice pentru verificarea datelor obținute cu ajutorul metodei amperometrice.

În acest scop, în mai multe pahare Berzelius de 25 ml s-au introdus cantități egale de Fe (III), peste care s-au adăugat volume diferite dintr-o soluție de *o*-FDA $0{,}32.10^{-3}$ M. Volumul fiecărei probe s-a adus la 10 ml, cu o soluție clorhidrică de pH = 2. După 30 min s-a determinat absorbanța

față de apă, la 460 nm. Cu valorile obținute s-au construit grafice de forma celui redat în fig. 4, din care rezultă că raportul de interacțiune este 6 Fe : 2 *o*-FDA.

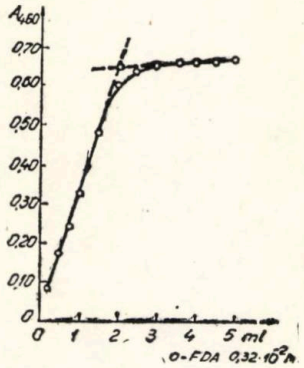


Fig. 4. —Variația absorbanței (pentru 0,103 mg Fe (III)) în funcție de volumul soluției de *o*-FDA 0,32.10^{-3} M.

3. Concluzii

1. S-a stabilit, cu ajutorul metodei polarografice, că în soluții apoase, de pH = 2, Fe (III) oxidează *o*-FDA numai pînă la 2,3-DAF.

2. Prin aceeași metodă s-a stabilit că *o*-FDA, precum și produsul ei de oxidare, 2,3-DAF, în condițiile cercetate, nu formează combinații complexe cu Fe (III) sau cu Fe (II).

3. Cu ajutorul metodelor amperometrică și spectrofotometrică s-a determinat raportul de interacțiune al *o*-FDA cu Fe (III), care este de 6 Fe : 2 *o*-FDA și că acest raport corespunde oxidării *o*-FDA la 2,3-DAF.

Primită la 28 mai 1977

Institutul politehnic, Iași
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. Ulman F., Hautner F., Chem. Ber., 35, 4302 (1902).
2. Mayer H., Berends N., Rec. Trav. Chim., 76, 28 (1957).
3. Papafil M., Kleinstein A., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, 5, *1*, 141 (1959).
4. Renovitch A. G., Baker A., J. Chem. Soc. (A), 75 (1959).
5. Papafil M., Furnică M., An. Șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, 8, *1*, 191 (1962).

L'ÉTUDE POLAROGRAPHIQUE, AMPÉROMÉTRIQUE ET SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DE LA RÉACTION DE L'*o*-PHÉNYLÈNE-DIAMINE AVEC Fe(III)

(Résumé)

On a établi, par la méthode polarographique, que dans des solutions aqueuses, à pH = = 2,1' *o*-phénylène-diamine est oxydée en diamino-2,3-phénasine par Fe (III), qui est réduit à l'état de Fe (II). Dans ces conditions Fe (III) et Fe (II) ne forment pas des composés complexes avec l'*o*-phénylène-diamine ou avec son produit d'oxydation.

Par la méthode ampérométrique et par la méthode spectrophotométrique on a déterminé le rapport d'interaction de l'*o*-phénylène-diamine avec Fe (III), qui est 6 Fe : 2 *o*-FDA.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 536.581

TERMOSTAT DE JOASĂ TEMPERATURĂ

DE

D. P. LAZĂR

1. Introducere

În prezentul articol este descris un termostat de laborator de joasă temperatură, ușor de construit și de manipulat, economic și care permite realizarea și menținerea — în limite satisfăcătoare — a oricărei temperaturi cuprinse între — 196°C și 0°C.

Principiul de funcționare se bazează pe răcirea cu azot lichid a unui ansamblu format din două piese metalice masive, amplasate una în cealaltă și introduse apoi într-un vas Dewar de mărime convenabilă, protejat la exterior cu o carcasă confecționată din materiale termoizolante.

Termostatul este destinat, în special, cercetării radicalilor liberi captați pe suporturi inerte (sticle poroase speciale) sau în matrici organice solide în intervalul de temperaturi amintit [1], precum și altor studii din domeniul spectroscopiei electronice de spin, studii care impun o modificare controlată a unor temperaturi foarte scăzute.

2. Descrierea aparatului

Partea principală a termostatului o constituie un ansamblu constituit din două piese metalice care, împreună, formează blocul de răcire. Formele și dimensiunile principale ale acestor două piese metalice sînt indicate în fig. 1 și 2.

Piesa centrală a blocului de răcire o constituie un cilindru masiv de cupru (*1* — fig. 1) cu diametrul de 45 mm și înălțimea de 115 mm, introdus într-o carcasă metalică de aluminiu (*B* — fig. 2).

În blocul de cupru sînt practicate trei orificii: a) orificiul central (*2* — fig. 1), cu diametrul de 5 mm, servind drept locaș pentru tubul-suport al probei de analizat; b) orificiul de aerisire (*3* — fig. 1), servește pentru introducerea unui curent de argon (sau azot) uscat la baza orificiului central, cu scopul de a preveni condensarea vaporilor de apă din atmosferă în jurul tubului-suport al probei și implicit blocarea acesteia în orificiul central; în plus, curentul de gaz uscat are și rolul de a omogeniza temperatura blocului de cupru în zona probei cercetate; c) locașul pentru introducerea termocuplului cu ajutorul căruia se determină temperatura blocului de

răcire (*4*—fig. 1); se recomandă un termocuplu de precizie cromel-alumel, tip Comark 1619 AB.

Blocul de răcire este acoperit la partea superioară cu un capac confecționat din textolit (*5*—fig. 1), în care sînt practicate trei orificii astfel dispuse încît să coincidă cu orificiile blocului de cupru.

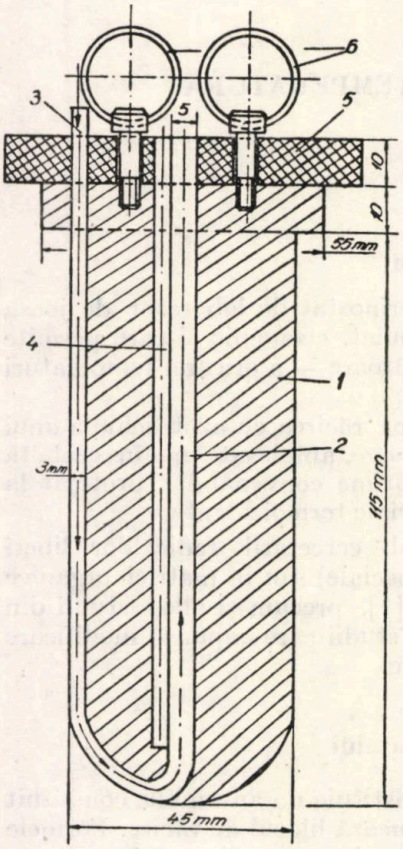


Fig. 1. — Blocul de cupru și capacul de textolit: *1* — blocul de cupru, *2* — orificiul central, *3* — orificiul de aerisire, *4* — locașul termocuplului, *5* — capac de textolit, *6* — inele rabatabile.

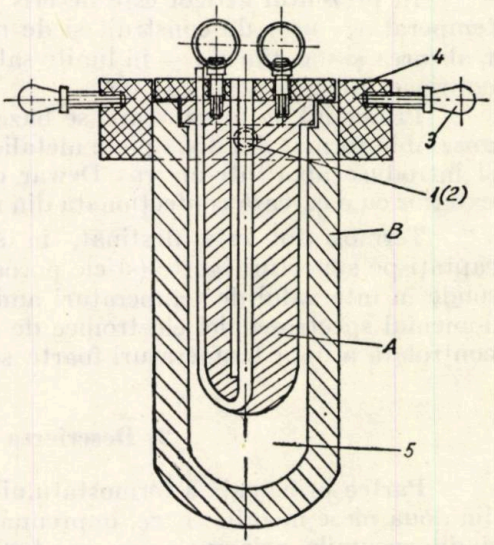


Fig. 2. —Blocul de răcire (asamblare): *A*—blocul de cupru, *B* — carcasa de aluminiu, *1* (*2*) — conductă pentru admiterea (evacuarea) azotului lichid, *3*—mînere pentru manipularea blocului de răcire, *4* — capac de textolit, *5* — spațiu de răcire.

Pe capac sînt montate, de asemenea, două inele rabatabile care servesc pentru fixarea capacului pe blocul de răcire, precum și pentru manipularea comodă a blocului la introducerea sau scoaterea acestuia din vasul Dewar.

A doua piesă importantă a blocului de răcire o constituie carcasa exterioară din aluminiu (*B*—fig. 2), în interiorul căreia se introduce blocul de cupru. Acesta din urmă se sprijină pe carcasa de aluminiu prin intermediul unei degajări practicate pe partea interioară a carcasei. Între cele două

piese metalice, introduse una în cealaltă, rămîne un spaţiu liber, inelar, de circa 2 ... 3 mm grosime în lateral şi de circa 40 ... 50 mm în partea inferioară a blocului de cupru. În acest spaţiu liber se va admite azotul lichid ca agent de răcire. Introducerea agentului de răcire se realizează prin conducta metalică *1* (fig. 2), iar evacuarea excesului se efectuează prin conducta *2* (fig. 2). Ambele conducte se fixează la carcasa de aluminiu prin înfiletare.

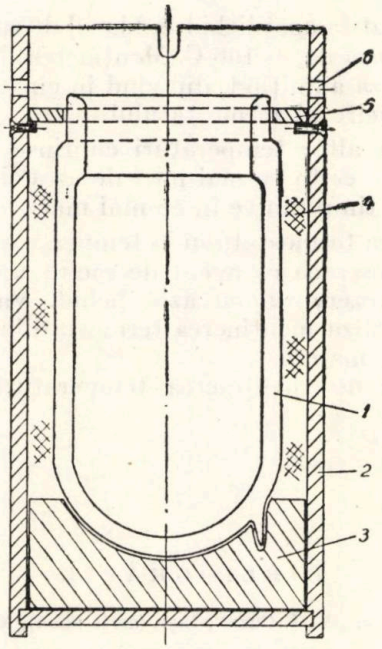


Fig. 3. —Vasul Dewar şi carcasa termoizolantă (asamblare) : *1* — vasul Dewar, *2* — carcasă din material termoizolant, *3* — strat de bitum, *4* — vată de sticlă, *5* — inel de fixare, *6* — orificiile pentru trecerea conductelor metalice în vederea alimentării şi respectiv evacuării azotului lichid.

Pentru menţinerea constantă a temperaturii şi pentru economisirea agentului de răcire, blocul de răcire se introduce într-un vas Dewar de sticlă, de dimensiuni convenabile, protejat către exterior de o carcasă solidă confecţionată din materiale termoizolante (fig. 3).

3. Modul de funcţionare

Se introduce blocul de cupru în carcasa de aluminiu, se fixează capacul de textolit astfel încît să se realizeze suprapunerea orificiilor corespunzătoare, se înfiletează la capac cele două inele rabatabile apoi, cu ajutorul acestora, blocul de răcire este introdus în vasul Dewar. Se înfiletează la

carcasa de aluminiu cele două conducte metalice pentru admiterea şi respectiv evacuarea azotului lichid.

Pentru transvazarea agentului de răcire din rezervorul lui în spaţiul de răcire se foloseşte un sifon clasic pentru transvazarea lichidelor, confecţionat din ţeavă de cupru. Azotul lichid este împins din rezervor prin sifonul de transvazare, în spaţiul de răcire, cu ajutorul unui curent de azot gazos comprimat.

Iniţial se admite atîta azot lichid în blocul de răcire pînă cînd termocuplul indică temperatura de — 196°C. Menţinerea, în continuare, a acestei temperaturi se realizează admiţînd, din cînd în cînd, mici cantităţi de azot lichid în spaţiul de răcire al termostatului.

Pentru realizarea altor temperaturi cuprinse între — 196°C şi 0°C, se folosesc cantităţi din ce în ce mai mici de azot lichid, introduse în termostat la intervale de timp din ce în ce mai mari.

Pentru menţinerea termostatului la temperaturi mai mari de — 100°C este suficient să se folosească ca agent de răcire un curent de azot gazos barbotat direct prin rezervorul cu azot lichid. Variind debitul azotului gazos răcit se poate realiza menţinerea termostatului la orice temperatură peste cea amintită mai înainte.

Termostatul permite menţinerea temperaturii constante cu o precizie de $\pm$ 5°C.

Primită la 10 mai 1977

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. L a z ă r D. P., An. Şt.Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, (serie nouă), XX, *2*, s. IC, 139—144 (1974).

LOW TEMPERATURE THERMOSTAT

(Summary)

A laboratory low temperature thermostat is described. The instrument works staticaly and uses liquid nitrogen as refrigerating agent. The thermostat is specially designed to be used in EPR studies, particularly in the thermal decay of the various radicals trapped on porous glass or into the solid organic matrix.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 668.12

STUDIES ON KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF NICKEL LAURATE

BY

K. N. MEHROTRA and R. KACHHWAHA

1. Introduction

Recently, transition metal soaps have found wide applications in many fields. Their use in the preparation of greases [1] ... [3], catalytic agents [4] ... [6], adhesives [7] and water repelling agents [8] have been reported. As a part of comprehensive studies of these soaps, the thermal, decomposition of nickel laurate has been investigated with a view to correlate the thermal stability with the other properties of these soaps. The order and the energy of activation of the decomposition reaction has been determined in one stage experiment by keeping the heating rate absolutely uniform through-out studies.

2. Experimental

2.1. Preparation of Soap

Nickel laurate was prepared by direct metathesis of the sodium laurate with slight excess of the required amount of nickel sulphate at 50° ... 55°C under vigorous stirring. The precipitate thus obtained was filtered and washed several times with hot distilled water and finally with alcohol to remove the free precipitant and acid, respectively. After initial drying in an air oven at 100° ... 105°C, the final drying was carried out under reduced pressure. The soap was further purified by recrystallization with a mixture of hot benzene and methanol and ultimately analysed quantitatively for the metal content. The results of the analysis were in agreement with the calculated values.

2.2. Thermogravimetric Analysis

Thermogravimetric analysis was carried out on a Stanton Thermo balance (Model AD-2). Thermograms were obtained on 400 ... 500 mg samples. The most important condition for such studies that the heating rate should be absolutely constant was adhered by keeping heating rate constant (4°C per minute) through-out the present investigations.

3. Results and Discussion

The results of thermogravimetric analysis and the treatment of data are given in Tables 1 and 2.

Table 1

$dT/dt = 4°C/min$; Starting Temperature 100°C when the Decomposition Starts ; Total Loss 120 min after, 146 mg

Minutes	Temperature °K	W mg	W_r mg
25	373	5	141
35.5	415	13	133
47.5	466	18	128
55	493	22	124
62	521	29	117
67.5	543	33	113
72.5	560	38	108
90	633	53	93
97.5	663	83	63
102.5	683	108	38
106	697	119	27
112.5	723	130	16
115	733	142	4

Table 2

Freeman — Carroll Type of Plots

$\frac{\Delta \log (dW/dt)}{\Delta \log W_r}$	$\frac{\Delta (1/T)}{\Delta \log W_r} \times 10^2$ [°K^{-1}]
2.705	0.337
2.400	0.300
2.109	0.257
1.894	0.227
1.521	0.168
1.058	0.119
0.872	0.093
0.680	0.071

The results show that the final residue is nickel oxide as the weight of the residues are almost equal to the theoretically calculated weights of nickel oxide from the molecular formula of the soap. The thermal decomposition can be expressed as :

$$Ni\,(OOC \cdot C_{11}H_{23})_2 \rightarrow (C_{11}H_{23})_2CO + NiO + CO_2 .$$

Freeman and Carroll's expression [9] for a reaction of the type under investigation, where the reactant disappears continuously with time and temperature and one product is gaseous, can be written as :

$$\frac{\Delta \log (dW/dt)}{\Delta \log W_r} = -\frac{E}{2.303\,R} \cdot \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \log W_r} + n,$$

where : E — energy of activation, n — order of reaction, $W_r = W_0 - W$ — total loss weight — loss in weight at time, t, dW/dt — values of rate of weight loss obtained from loss — time curves.

It is evident that the slope and intercept of the plot of $\Delta \log (dW/dt)/ / \Delta \log W_r$ against $\Delta (1/T)/ \Delta \log W_r$ are equal to $-E/2.303\,R$ and n, respectively.

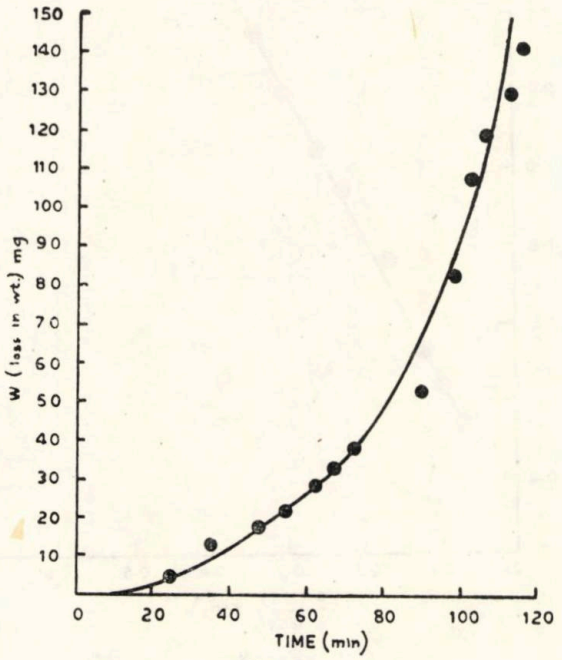


Fig. 1

The plot of the weight loss of the sample, W, against time, t, is shown in Fig. 1. The values of dW/dt were obtained from this curve by drawing tangents at appropriate times. The values of W_r were calculated from the total loss and the loss at predetermined time and then the plots of $\Delta \log (dW/dt)/ \Delta \log W_r$ vs. $\Delta (1/T)/\Delta \log W_r$ were obtained (Fig. 2). It is found that the order of reaction comes out to be nearly zero and the energy of activation is ~ -3.5 Kcals/mole.

It is suggested that the surface of the soap molecules remains completely covered all the time by the molecules of the gaseous product as the decomposition is fast.

The rate of the reaction for such a system can be written as :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1 p}{K_2 p + 1},$$

where K_1 and K_2 are constants and p is the pressure of gaseous product.

When the surface is completely covered by the product, the rate of decomposition becomes constant and the process is kinetically of zero order. Similar results for nickel — ammonia complex and zinc stearate were also obtained by M u r g u l e s c u and S e g a l [10] and by R a s h e e d and B h o b e [11], respectively.

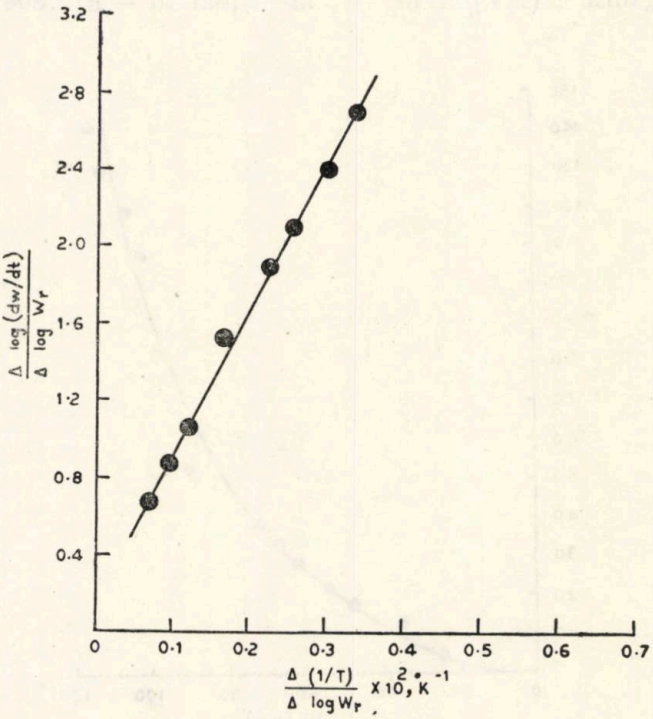


Fig. 2

The conclusion of the thermogravimetric analysis of nickel laurate is that the decomposition reaction takes place in one single step and kinetically is of zero order, the activation energy being in the range — 3.5 Kcals/mole.

A c k n o w l e d g e m e n t. The authors are thankful to Prof. R. C. K a p o o r, Head of the Chemistry department, University of Jodhpur, for his keen interest and valuable criticism and to Dr. R. D. V e r m a for executing thermogravimetric analysis at the department of Chemistry, Panjab University, Chandigarh. One of us (R.K.) is grateful to U.G.C., New Delhi, for the award of a research fellowship.

Received, April 14, 1977

University of Jodhpur,
Department of Chemistry,
India

REFERENCES

1. Boner C. J., *Manufacture and Applications of Lubricating Greases*. New York, 1954, Chap. **14, 21.**
2. Lawrence A.S.C., J. Inst. Pet. Tech., **24**, 207 (1938).
3. Lawrence A.S.C., J. Inst. Pet. Tech., **31**, 303 (1945).
4. Jadrnicek B., Vesely K., Coll. Czechoslov. Chem. Communs., **35**, 358 (1970).
5. Fukuda H., Tsurugi J., Nippon Gomu Kyokaishi, **34**, 16 (1961).
6. Larsen J. W., Chang L. W., J. Org. Chem., **41**, 3332 (1976).
7. Kalinowski L. W., Fr. 1, 418, 876 (Cl. C09j, C23C), Nov. 26, 1965.
8. Riethmayer S. A., Seifen Ole-Fette-Wachse, **87**, 65—70, 89—93, 113—116, 137—141 (1961).
9. Freeman E. S., Carroll B., J. Phys Chem., **62**, 394 (1958).
10. Murgulescu I. G., Segal E., Com. Acad. Rep. Pop. Romîne, S. Chim., **10**, 39 (1962); Chem. Abs., **58**, 3940.
11. Rasheed A., Bhobe R. A., J. Indian Chem. Soc., **53**, 442 (1976).

STUDIUL CINETICII DESCOMPUNERII TERMICE A LAURATULUI DE NICHEL

(Rezumat)

Se utilizează o tehnică termogravimetrică pentru studiul cineticii descompunerii termice a lauratului de nichel. Ordinul și energia de activare a reacției de descompunere s-au determinat folosind metoda Freeman-Carroll.

S-a ajuns la concluzia că reacția este de ordinul zero iar energia de activare are valoarea —3,5 kcal/mol.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 551.57 : 546.81

CONTRIBUŢII LA DETERMINAREA ARIEI DE DEPLASARE A UNUI POLUANT ATMOSFERIC (II)

DE

IANCU HÎNCU, MATEI MACOVEANU şi VALERIU NAGACEVSCHI

1. Introducere

Într-o lucrare anterioară [1] s-a determinat direcţia de deplasare a unui poluant funcţie de dinamica atmosferei. În acest scop s-a completat metoda propusă de G u g i u m a n [2], în care frecvenţa şi viteza medie a vînturilor, pentru o regiune dată, sînt considerate valori numerice reale exprimate în cm, iar calmul atmosferic în cm^2, cu ecuaţiile care descriu dispersia cantitativă a poluantului, propuse de noi [1].

Deoarece în acest mod nu se putea determina distribuţia concentraţiilor poluantului pe o direcţie dată, debitul Q, obţinut prin noua metodă, a fost introdus în ecuaţia lui S u t t o n [3].

S-a obţinut astfel un model matematic îmbunătăţit care a permis să se calculeze distribuţia faţă de sursă, la sol, pe o direcţie dată, la care concentraţia poluantului atinge valoarea maximă.

2. Model generalizat pentru determinarea concentraţiei unui poluant

În lucrarea de faţă ne-am propus să generalizăm aplicabilitatea acestui model în vederea determinării concentraţiei unui poluant într-un punct oarecare de coordonate x, y, z.

În scopul propus concentraţia ψ în punctele aflate în acelaşi plan a unui poluant emis de o sursă punctiformă, cu debitul Q, pe o direcţie dată, se calculează în modul următor. Considerînd raportul ψ/Q ca o funcţie de punct, $\psi/Q = f(x, y, z)$, pentru cazul unui plan orizontal, cînd $z = \text{const.}$ se obţine $\psi/Q = f(x, y)$ sau $y = F(x, \psi/Q)$. Folosind relaţia (10) din [1] rezultă :

$$(1) \qquad y = \sqrt{x^{2-n} C_y^2 \ln \frac{2}{\pi C_y C_z \bar{u} x^{2-n}} \cdot \frac{Q}{\psi} - \left[\frac{H(z/H-1) C_y}{C_z}\right]^2}.$$

Această relaţie permite găsirea tuturor punctelor care au aceeaşi valoare ψ/Q, aflate în planuri orizontale la diferite cote z/H, unde H reprezintă înălţimea sursei poluante.

Cu ajutorul aceluiaşi model s-a determinat şi formula de calcul a valorii maxime a concentraţiei relative $(\psi/Q)_{zM}$ pe o direcţie dată (în cazul considerat axa x) la diverse planuri z/H cît şi formula care permite calculul lui X_{zM} :

$$(2)\quad \left(\frac{\psi}{Q}\right)_{zM} = \frac{2}{\pi \bar{u} e\,(z/H-1)^2 H^2} \cdot \frac{C_y}{C_z} \qquad (3)\quad X_{zM} = \left[\frac{(z/H-1)\,H}{C_z}\right]^{2/2-n}.$$

Considerînd că înălțimea sursei de poluare este H (de exemplu coșul unei fabrici), în acest caz cota z variază între 0 și H, iar în cazul cînd $z = 0$ vor fi valabile următoarele ecuații:

$$(4)\quad \left(\frac{\psi}{Q}\right)_{0M} = \frac{2}{\pi e \bar{u} H^2} \cdot \frac{C_z}{C_y}, \qquad (5)\quad X_{0M} = \left(\frac{H}{C_z}\right)^{2/2-n}.$$

Aceste relații, valabile pentru $z = 0$ (la sol), pot fi extinse prin generalizare pentru orice înălțime z:

$$(6)\quad \left(\frac{\psi}{Q}\right)_{zM} = \frac{1}{(z/H-1)^2} \cdot \left(\frac{\psi}{Q}\right)_{0M}, \qquad (7)\quad X_{zM} = \left(\frac{z}{H}-1\right)^{2/2-n} X_{0M}.$$

Generalizarea obținută are o deosebită importanță, deoarece datele climatologice utilizate la stabilirea rozei vînturilor de tip Gugiuman sînt valabile atît la sol cît și la înălțimi de ordinul de mărime al unei surse frecvente de emisie a unor poluanți.

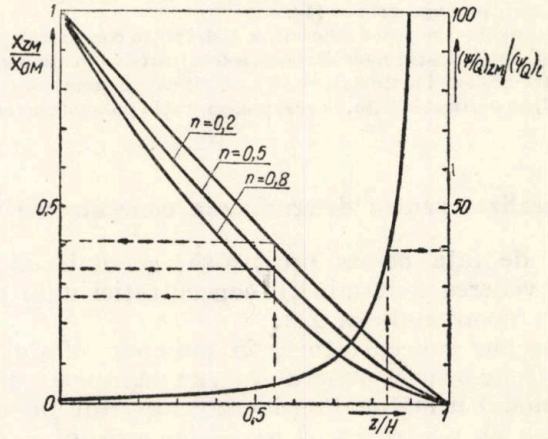


Fig. 1. — Valorile maxime ale concentrațiilor de poluant la diferite înălțimi $(\psi/Q)_{zM}$, precum și X_{zM}.

Cu ajutorul graficului din fig. 1 se pot calcula ușor valorile maxime ale concentrațiilor de poluant la diferite înălțimi, $(\psi/Q)_{zM}$, precum și X_{zM}.

În sfîrșit, din modelul matematic obținut mai sus se mai poate deduce localizarea în orice plan, pe direcția vîntului (axa x, $y = 0$), a celui mai depărtat punct față de sursă care are concentrația maximă admisibilă (C. M. A.).

Ecuațiile obținute au fost particularizate pentru cazul poluantului plumb a cărui dispersie a fost urmărită de către noi. Astfel, în fig. 2 este redată organigrama programului executat pe un calculator Felix C-256.

În fig. 3 sînt reprezentate curbele care unesc punctele de aceeași concentrație ψ/Q în domeniul de valori $1 \cdot 10^{-4} \ldots 6 \cdot 10^{-4}$. Calculul s-a efectuat pentru o distanță de la sursa poluantă de 1 000 m și la înălțimea $z = 0$, respectiv $z = H$.

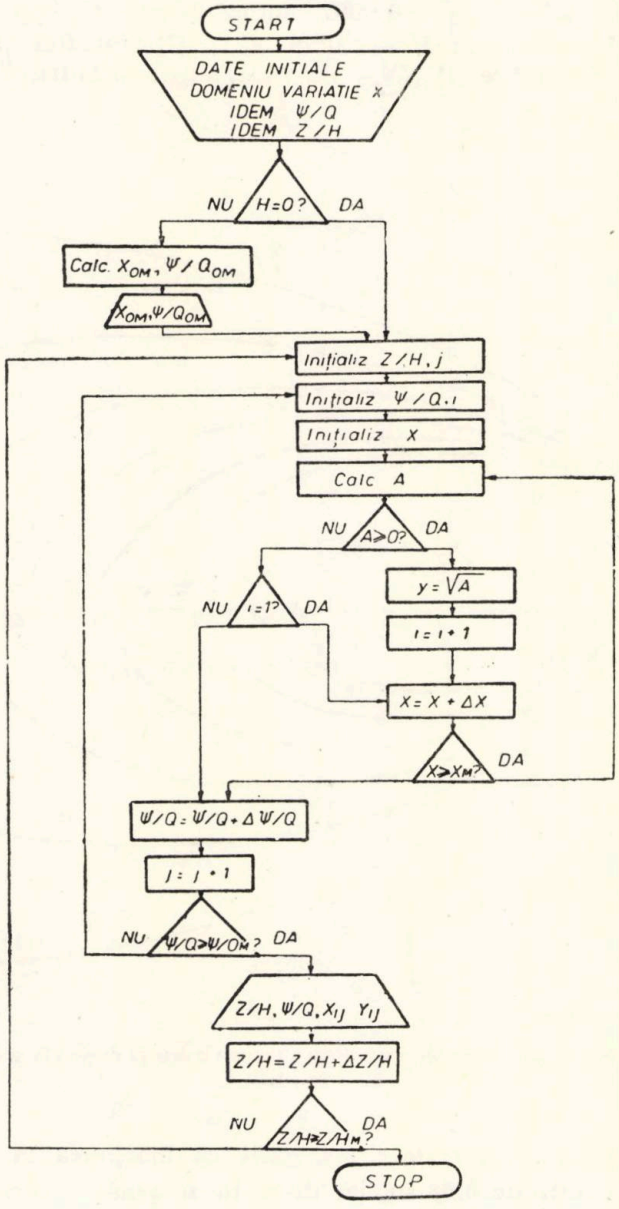


Fig. 2. — Schema logică a programului folosit pe calculator.

În continuare s-a calculat distanța în planul sursei precum și înălțimea pînă la care concentrația plumbului atinge valoarea C.M.A. În acest scop, conform metodei propuse în lucrări anterioare [1], [4], s-a considerat debitul sursei poluante cu plumb pe direcția predominantă a vînturilor NV—SE în perioada de vară, $Q = 0{,}0024$ mg/s ; concentrația ψ_{lim} egală cu C.M.A. [5], adică $\psi_{lim} = 0{,}0007$ mg/m³/24 ore. Ceilalți parametrii au avut următoarele valori: $H = 7{,}0$ m, $C_y = C_z = 0{,}0041$ [5], iar viteza medie a vîntului pe direcția NV—SE, vara, a fost considerată $\bar{u} = 5{,}9$ m/s.

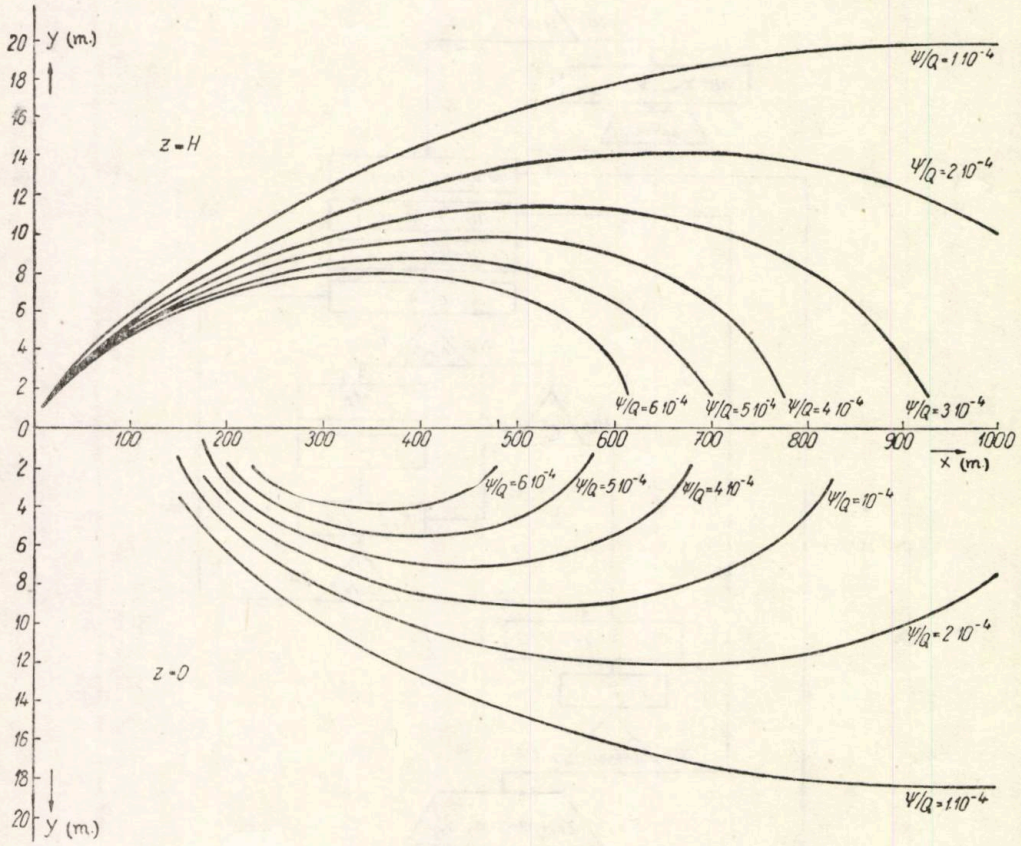


Fig. 3. — Curbele de aceeași concentrație, ψ/Q, pentru $z = 0$ și respectiv $z = H$, în domeniul $1.10^{-4} \ldots 1.10^{-6}$.

Cu ajutorul acestor date s-a găsit că înălțimea la care plumbul atinge C.M.A. este de 6,63 m, iar distanța în planul sursei pe direcția considerată, de 20 m.

4. Concluzii

1. Cu ajutorul modelului matematic propus este posibilă calcularea concentraţiilor unui poluant emis în atmosferă de către o sursă continuă, într-un punct oarecare, de coordonate x, y, z.

2. Ecuaţiile stabilite permit să se determine zona din spaţiu în care poluantul atinge C.M.A.

3. S-au propus ecuaţiile necesare stabilirii punctelor din diferite planuri orizontale de egală concentraţie în vederea trasării curbelor de egală concentraţie.

4. Ecuaţiile au fost aplicate în cazul poluantului plumb, emis într-o zonă a municipiului Iaşi, elaborîndu-se programul necesar calculului pe un calculator electronic.

5. Modelul matematic propus poate fi folosit pentru studiul distribuţiei oricărui poluant emis de către o sursă punctiformă, dacă se ţine cont de datele climatologice din zona studiată.

Primită la 16 iulie 1976

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de inginerie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Hîncu I., Macoveanu M., Mazilu V., Bul. Inst. polit. Iaşi, XXIII (XXVII), *3—4*, s. II, 15—20 (1977).
2. Gugiuman I., Rev. Roum. Geol., Geophys. et Geogr., 20, 151 (1976).
3. Sutton O. G., *Atmospheric Turbulence*, Methuen, London, 1955, 111.
4. Hîncu I., Macoveaun M., Mazilu V., Bul. Inst. polit. Iaşi, XIX (XXIII), *1—2*, s. II, 65 (1973)
5. Détrie J. P., Jarrault, *La pollution atmosphérique*. Dunod, Paris, 1969, 212, 228.

CONTRIBUTIONS TO DETERMINATION OF REMOVING AREA FOR AN ATMOSPHERIC POLLUANT (II)

(Summary)

A general mathematic model has been obtained by completing Sutton's formula by means of Gugiuman's graphical method, a method referring to the frequency and speed of the winds, to which have been added the mathematical relations describing the quantitative dispersion of a polluant proposed by us. The mathematic model allows the computation of the polluant concentrations in any point of coordinates x, y, z.

The application of the proposed model has been done for lead polluant, thus being obtained the area in which it reaches the maximum value as well as the curves ψ/Q of equal concentration in the domain $1.10^{-4} \ldots 1.10^{-6}$, from the plane $z = 0$ and $z = h$, respectively.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 661.183.6 ; 542.951 ; 547.533

ALCHILAREA TOLUENULUI CU METANOL PE ZEOLIȚI SINTETICI

NOTA II

STUDIUL TERMODINAMIC

DE

N. NAUM, FLORIN VITAN, V. ABABI și GH. SURPĂȚEANU

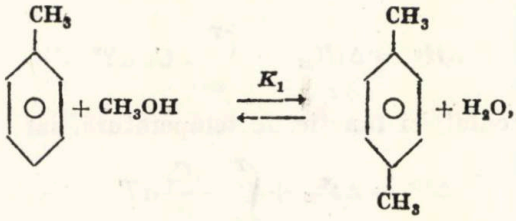
1. Introducere

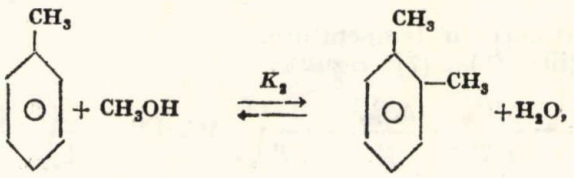
Prezenta lucrare face parte dintr-un studiu mai vast al reacțiilor de alchilare a toluenului cu seria de alcooli $C_1 \ldots C_3$ ce cuprinde studiul termodinamic necesar pentru stabilirea regimului de lucru optim în vederea obținerii unui randament ridicat în produși *p*-alchilați, urmat de testarea experimentală a activității și selectivității unor catalizatori zeolitici în reacțiile de alchilare precum și elaborarea unui model cinetic al reacțiilor catalizate de acești catalizatori.

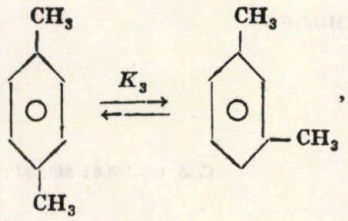
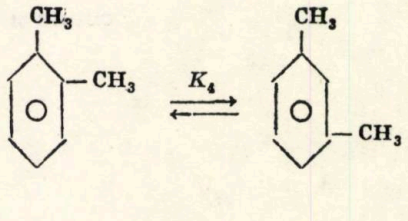
2. Studiul termodinamic

2.1. Calculul constantelor de echilibru

Echilibrul termodinamic este determinat de temperatură, presiune, concentrația componenților în amestecul inițial și de reacțiile ce au loc. Presiunea și temperatura influențează echilibrul prin intrmediul constantelor de echilibru. Reacțiile de echilibru pe care le-am luat în considerare la alchilarea toluenului cu metanol sînt următoarele [1] :

(1) 

(2) 

(3)  (4) 

Din cele patru reacţii se vor lua în considerare numai reacţiile independente (numărul reacţiilor independente se stabileşte scăzînd din numărul substanţelor din sistemul de echilibru, numărul de atomi din care sînt constituiţi reactanţii). În cazul considerat sînt trei reacţii independente. Aplicînd legea acţiunii maselor se observă că pentru reacţiile considerate se poate scrie $K_4 = K_2K_3/K_1$ şi deci se vor considera ca reacţii independente primele trei reacţii din cele patru luate în studiu.

Pe lîngă aceste reacţii pot avea loc şi reacţii secundare, ca alchilarea în continuare a xilenilor obţinuţi, disproporţionarea xilenilor sau reacţii de descompunere termică la temperaturi mai ridicate. Pentru evitarea acestor reacţii secundare procesul se va conduce practic în exces de toluen şi într-un domeniu limitat de temperaturi de reacţie. În aceste condiţii s-a considerat că pot fi neglijate reacţiile secundare fără să se influenţeze în mod semnificativ rezultatul final.

Din reacţiile (1) ... (3) se observă că variaţia numărului de moli pentru fiecare reacţie este nulă şi deci variaţia presiunii nu influenţează valorile constantelor de echilibru. Constantele de echilibru, în această situaţie, depind numai de temperatură şi vor avea aceeaşi valoare pentru toate modurile de exprimare a concentraţiilor componenţilor (fracţie molară, concentraţie volumetrică sau presiuni parţiale). Cunoscînd reacţiile din sistem se poate scrie expresia constantei de echilibru pentru fiecare reacţie. Pentru calculul constantelor de echilibru s-a aplicat metoda entropică, folosind variaţia entalpiei şi entropiei funcţie de temperatură:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{RT}, \tag{5}$$

în care

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT \tag{6}$$

reprezintă variaţia entalpiei funcţie de temperatură, iar

$$\Delta S^0 = \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \tag{7}$$

— variaţia entropiei cu temperatura.

Din relaţiile (5) ... (7) rezultă:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0_{298}}{RT} + \frac{\Delta S^0_{298}}{R} - \frac{1}{RT}\int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT + \frac{1}{R}\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT. \tag{8}$$

Valorile entalpiei și entropiei la temperatura de referință (298°K) se calculează din căldura de formare și entropia componenților din reacția considerată. Entropia componenților și funcția de temperatură a căldurii specifice la presiune constantă, C_p, au fost preluate din datele furnizate de literatură [2].

Folosind relația (8) s-au stabilit următoarele expresii de calcul pentru constantele de echilibru funcție de temperatură, la cele trei reacții independente considerate :

$$\ln K_1 = 37{,}2252 + 6{,}0736 \ln T + 9\,524{,}4349 \frac{1}{T} - 1{,}1702.10^{-3} T + \tag{9}$$
$$+ 4{,}416.10^{-6} T^2 - 8{,}052.10^{-10} T^3,$$

$$\ln K_2 = 45{,}8944 + 7{,}4611 \ln T + 9\,708{,}0038 \frac{1}{T} - 1{,}2739.10^{-2} T + \tag{10}$$
$$+ 4{,}5484.10^{-6} T^2 - 8{,}052.10^{-10} T^3,$$

$$\ln K_3 = 0{,}1728 + 5{,}5357.10^{-3} \ln T + 112{,}8612 \frac{1}{T} + \tag{11}$$
$$+ 1{,}4091.10^{-4} T - 3{,}2127.10^{-8} T^2.$$

Valorile constantelor de echilibru pentru temperaturile din domeniul ales s-au calculat cu același program cu care s-a rezolvat și modelul matematic al compoziției la echilibru și sînt redate în tabelul 1.

2.2. Compoziția la echilibru

Pentru stabilirea modelului matematic capabil să conducă la compoziția de echilibru s-a folosit principiul conform căruia activitățile tuturor substanțelor la echilibru trebuie să satisfacă toate ecuațiile de echilibru, pentru oricare dintre reacțiile posibile în sistem. Aceasta înseamnă că activitatea (practic concentrația) fiecărui component trebuie să fie una și aceeași mărime pentru toate reacțiile din sistem. În aceste condiții, folosind notațiile : X_1 — fracția molară a toluenului la echilibru, X_2 — fracția molară a metanolului la echilibru, X_3 — fracția molară a *p*-xilenului la echilibru, X_4 — fracția molară a *o*-xilenului la echilibru, X_5 — fracția molară a *m*-xilenului la echilibru, X_6 — fracția molară a apei la echilibru, aplicarea legii acțiunii maselor, pentru cele trei reacții, conduce la relațiile :

$$(12) \quad K_1 = \frac{X_3 X_6}{X_1 X_2}, \qquad (13) \quad K_2 = \frac{X_4 X_6}{X_1 X_2}, \qquad (14) \quad K_3 = \frac{X_5}{X_3}.$$

Reacțiile (12) ... (14) nu sînt suficiente pentru determinarea compoziției la echilibru deoarece în sistem sînt prezenți șase componenți. Completarea sistemului cu încă trei ecuații se realizează folosind : a) conservarea numărului total de molecule din sistemul la echilibru ; b) conservarea numărului total al radicalilor fenil, c) conservarea numărului total al radicalilor metil.

Tabe

Constantele de echilibru funcţie de temperatură şi influenţa

Temp. °C	ln K_1	K_1	ln K_2	K_2	ln K_3	K_3	Raport molar	Com- X_1 toluen
413	18,2843	8,7255 .10^7	18,0118	6,6440 .10^7	0,8322	2,2985	1/1	2,3717.10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
433	17,3383	3,3882 .10^7	17,0918	2,6478 .10^7	0,8245	2,2808	1/1	3,8047 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
453	16,4761	1,4306 .10^7	16,2551	1,1469 .10^7	0,8177	2,2654	1/1	5,8514 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
473	15,6870	6,4981 .10^6	15,4904	5,5386 .10^6	0,8118	2,2520	1/1	8,6748 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
493	14,9616	3 1461 .10^6	14,7886	2,6463 .10^6	0,8066	2,2404	1/1	12,454 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
513	14,2925	1,6115 .10^6	14,1421	1,3869 .10^6	0,8020	2,2502	1/1	17,380 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
533	13,6733	8,6748 .10^5	13,5446	7,6270 .10^5	0,7990	2,2213	1/1	23,656 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
553	13,0984	4,8818 .10^5	12,9904	4,3823 .10^5	0,7946	2,2136	1/1	31,488 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
573	12,5631	2,8583 .10^5	12,4751	2,6175 .10^5	0,7915	2,2068	1/1	41,085 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
593	12,0634	1,7341 .10^5	11,9945	1,6187 .10^5	0,7888	2,2009	1/1	52,658 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
613	11,5957	1,0863 .10^5	11,5452	1,0329 .10^5	0,7865	2,1958	1/1	66,412 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360
633	11,1571	7,0061 .10^4	11,1243	6,7799 .10^4	0,7844	2,1913	1/1	82,545 .10^{-5}
							2/1	0,2929
							3/1	0,4360

La scrierea ecuaţiei de conservare a numărului total de molecule s-a ţinut cont că reacţia de alchilare se va realiza într-un microreactor cu funcţionare continuă prin care circulă un curent de azot (mediu inert care poartă reactanţii prin sistem). Fracţia molară a gazului inert a fost notată cu $X_7^0 = X_7$ şi nu se modifică în timpul reacţiei. Prin urmare se pot scrie relaţiile :

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7 = 1, \tag{15}$$

$$X_1 + X_3 + X_4 + X_5 = X_1^0, \tag{16}$$

lul 1

raportului molar al reactanților asupra compoziției la echilibru.

poziția la echilibru					
X_2 metanol	X_3 *p*-xilen	X_4 *o*-xilen	X_5 *m*-xilen	X_6 apă	X_7 azot
$2{,}3717 \cdot 10^{-5}$	0,10989	$8{,}3678 \cdot 10^{-2}$	0,2527	0,44637	0,1071
$8{,}2697 \cdot 10^{-10}$	$7{,}2115 \cdot 10^{-2}$	$5{,}4912 \cdot 10^{-2}$	0,1658	0,2929	0,1211
$3{,}077 \cdot 10^{-10}$	$5{,}3664 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0863 \cdot 10^{-2}$	0,1234	0,2180	0,1280
$3{,}8047 \cdot 10^{-5}$	0,10988	$8{,}5870 \cdot 10^{-2}$	0,2508	0,4463	0,1071
$2{,}1282 \cdot 10^{-9}$	$7{,}2109 \cdot 10^{-2}$	$5{,}6352 \cdot 10^{-2}$	0,1644	0,2929	0,1211
$7{,}9185 \cdot 10^{-10}$	$5{,}3661 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1956 \cdot 10^{-2}$	0,1223	0,2180	0,1280
$5{,}8514 \cdot 10^{-5}$	0,1097	$8{,}7982 \cdot 10^{-2}$	0,2486	0,4463	0,1071
$5{,}0341 \cdot 10^{-9}$	$7{,}2023 \cdot 10^{-2}$	$5{,}7741 \cdot 10^{-2}$	0,1651	0,2929	0,1211
$1{,}8731 \cdot 10^{-9}$	$5{,}3597 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2969 \cdot 10^{-2}$	0,1214	0,2180	0,1280
$8{,}6748 \cdot 10^{-5}$	0,1095	$9{,}0016 \cdot 10^{-2}$	0,2467	0,4463	0,1071
$1{,}1065 \cdot 10^{-8}$	$7{,}1910 \cdot 10^{-2}$	$5{,}9079 \cdot 10^{-2}$	0,1619	0,2929	0,1211
$4{,}1173 \cdot 10^{-9}$	$5{,}3513 \cdot 10^{-2}$	$4{,}3965 \cdot 10^{-2}$	0,1205	0,2180	0,1280
$12{,}454 \cdot 10^{-8}$	0,1093	$9{,}1973 \cdot 10^{-2}$	0,2449	0,4462	0,1071
$2{,}2811 \cdot 10^{-8}$	$7{,}1770 \cdot 10^{-2}$	$6{,}0369 \cdot 10^{-2}$	0,1607	0,2929	0,1211
$8{,}4817 \cdot 10^{-9}$	$5{,}3409 \cdot 10^{-2}$	$4{,}4925 \cdot 10^{-2}$	0,1196	0,2170	0,1280
$17{,}380 \cdot 10^{-5}$	0,1090	$9{,}3856 \cdot 10^{-2}$	0,2432	0,4462	0,1071
$4{,}444 \cdot 10^{-8}$	$7{,}1579 \cdot 10^{-2}$	$6{,}1611 \cdot 10^{-2}$	0,1597	0,2929	0,1211
$1{,}6535 \cdot 10^{-8}$	$5{,}3267 \cdot 10^{-2}$	$4{,}5849 \cdot 10^{-2}$	0,1188	0,2179	0,1280
$23{,}656 \cdot 10^{-5}$	0,1088	$9{,}5665 \cdot 10^{-2}$	0,2417	0,4461	0,1071
$8{,}2348 \cdot 10^{-8}$	$7{,}1436 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2508 \cdot 10^{-2}$	0,1586	0,2929	0,1211
$3{,}0640 \cdot 10^{-8}$	$5{,}3160 \cdot 10^{-2}$	$4{,}6739 \cdot 10^{-2}$	0,1180	0,2179	0,1280
$31{,}488 \cdot 10^{-5}$	0,1085	$9{,}7403 \cdot 10^{-2}$	0,2401	0,4460	0,1071
$14{,}5949 \cdot 10^{-8}$	$7{,}1250 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3960 \cdot 10^{-2}$	0,1577	0,2929	0,1211
$5{,}4334 \cdot 10^{-8}$	$5{,}3387 \cdot 10^{-2}$	$4{,}7597 \cdot 10^{-2}$	0,1173	0,2179	0,1280
$41{,}085 \cdot 10^{-5}$	0,1081	$9{,}9071 \cdot 10^{-2}$	0,2387	0,4460	0,1071
$24{,}8586 \cdot 10^{-8}$	$7{,}1058 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3070 \cdot 10^{-2}$	0,1568	0,2929	0,1211
$9{,}2493 \cdot 10^{-8}$	$5{,}2877 \cdot 10^{-2}$	$4{,}8423 \cdot 10^{-2}$	0,1166	0,2179	0,1280
$52{,}658 \cdot 10^{-5}$	0,1077	0,1006	0,2373	0,4458	0,1071
$40{,}856 \cdot 10^{-8}$	$7{,}0853 \cdot 10^{-2}$	$6{,}6138 \cdot 10^{-2}$	0,1559	0,2929	0,1211
$1{,}5201 \cdot 10^{-7}$	$5{,}2726 \cdot 10^{-2}$	$4{,}9218 \cdot 10^{-2}$	0,1160	0,2179	0,1280
$66{,}412 \cdot 10^{-5}$	0,1074	0,1022	0,2360	0,4457	0,1071
$65{,}0244 \cdot 10^{-8}$	$7{,}0639 \cdot 10^{-2}$	$6{,}7167 \cdot 10^{-2}$	0,1551	0,2929	0,1211
$2{,}4191 \cdot 10^{-7}$	$5{,}1567 \cdot 10^{-2}$	$4{,}9983 \cdot 10^{-2}$	0,1154	0,2179	0,1280
$82{,}545 \cdot 10^{-5}$	0,1070	0,1056	0,2347	0,4455	0,1071
$100{,}525 \cdot 10^{-8}$	$7{,}0430 \cdot 10^{-2}$	$6{,}8157 \cdot 10^{-2}$	0,1543	0,2929	0,1211
$3{,}7408 \cdot 10^{-7}$	$5{,}2391 \cdot 10^{-2}$	$5{,}0720 \cdot 10^{-2}$	0,1148	0,2179	0,1280

$$(17) \qquad X_1 + X_2 + 2(X_3 + X_4 + X_5) = X_1^0 + X_2^0,$$

unde X_1^0 și X_2^0 reprezintă fracția molară a toluenului, respectiv a metanolului în amestecul inițial care depinde de raportul toluen/metanol în amestecul de alimentare.

Rezolvînd sistemul de șase ecuații cu tot atîtea necunoscute (X_7 nu constituie o necunoscută) se obține ecuația :

$$(18) \quad X_4^2[M(K_2M-1)] - X_4[K_2M(X_1^0+X_2^0)+1-(X_1^0+X_2^0+X_7)] + K_2X_1^0X_2^0 = 0,$$

în care: $M = K_1 K_3/K_2 + K_1/K_2 + 1$, care soluționată, conduce la două valori pentru X_4. Cu aceste două valori se calculează celelalte necunoscute folosind relațiile:

$$(19) \quad X_3 = \frac{K_2}{K_1} X_4, \qquad (20) \quad X_5 = \frac{K_1}{K_2} K_3 X_4,$$

$$(21)\ X_7 = X_2^0 - MX_4, \quad (22)\ X_6 = 1 - X_7 - X_1^0 - X_2, \quad (23)\ X_1 = \frac{X_6 X_4}{K_2 X_2}.$$

Se obțin în acest fel cîte două valori pentru fiecare necunoscută. Pentru selectarea rădăcinilor s-au impus condițiile:

$$X_1 \geqslant 0,\ X_2 \geqslant 0,\ X_3 \geqslant 0,\ X_4 \geqslant 0,\ X_5 \geqslant 0,\ X_6 \geqslant 0,$$

și

$$X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6 + X_7 = 1 \pm 0{,}01.$$

Sistemul de ecuații a fost rezolvat cu ajutorul unui calculator electronic Felix C-256, pentru temperaturi cuprinse în intervalul 140° ... 360°C, cu pasul de 20°C, pentru următoarele rapoarte molare toluen/metanol în amestecul inițial: $R = 3:1$, $R = 2:1$, $R = 1:1$. Debitul de inert s-a păstrat constant la valoarea de 20 ml/min (măsurat la 25°C și 1 at.). Programul a fost astfel întocmit încît în afara compoziției la echilibru s-a calculat și compoziția în produsul obținut prin condensarea amestecului de reacție (fără azot) cît și compoziția în xileni.

3. Interpretarea rezultatelor

Compoziția la echilibru, calculată pentru 12 temperaturi și la rapoartele molare toluen/metanol luate în considerație, este prezentată în tabelul 1. De asemenea, pentru a stabili influența temperaturii și a compoziției inițiale asupra randamentului în xileni s-a reprezentat grafic variația fracției molare a xilenilor funcție de temperatură pentru fiecare raport molar (fig. 1 ... 3) și variația fracției molare a *o*-, *m*-, *p*-xilenului funcție de temperatură pentru diferite rapoarte molare (fig. 4 ... 6).

Analizînd rezultatele prezentate în tabelul 1 și în fig. 1 ... 6 rezultă următoarele concluzii:

a) În general influența temperaturii asupra concentrației la echilibru a xilenilor este relativ redusă, concentrația *m*-xilenului scade ușor cu creșterea temperaturii iar cea a *o*-xilenului crește cu temperatura, în timp ce concentrația *p*-xilenului rămîne practic constantă în domeniul de temperatură studiat.

b) Raportul molar al reactanților în amestecul inițial influențează compoziția la echilibru în sensul că pentru raportul dictat de stoechiometria procesului ($R = 1:1$) produșii de reacție la echilibru au concentrația maximă care scade însă cu atît mai mult cu cît excesul de toluen este mai mare.

c) Pentru o temperatură dată, indiferent de valoarea raportului reactanților în amestecul inițial, produșii de reacție conțin totdeauna o cantitate mai mare de *m*-xilen, apoi de *p*-xilen și *o*-xilen. La temperatura de 360°C fracțiile molare ale *o*-xilenului și *p*-xilenului sînt însă foarte apropiate.

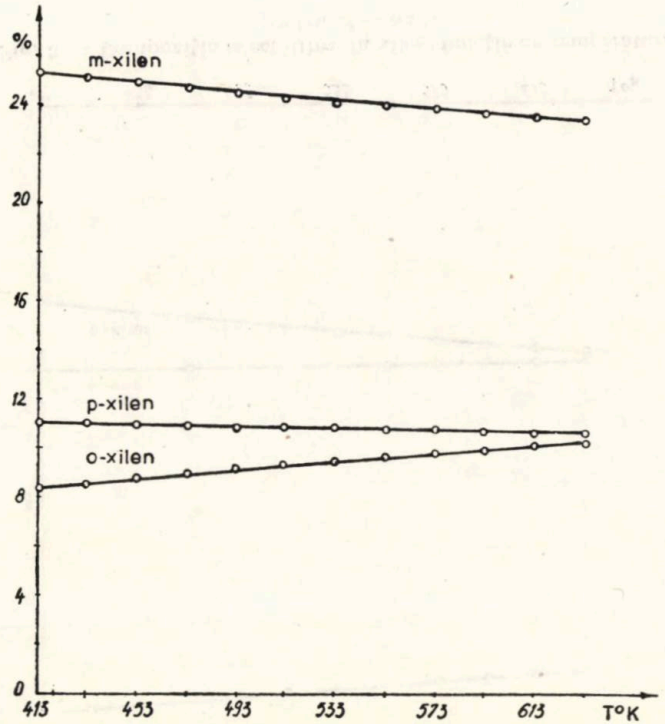


Fig. 1. — Compoziția la echilibru în xileni funcție de temperatură, pentru $R = 1 : 1$.

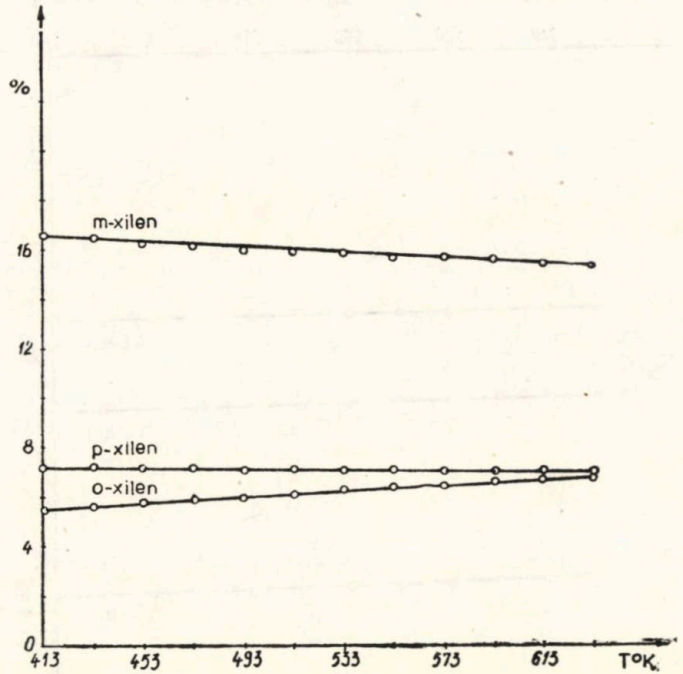


Fig. 2.— Compoziția la echilibru în xileni funcție de temperatură, pentru $R = 2 : 1$.

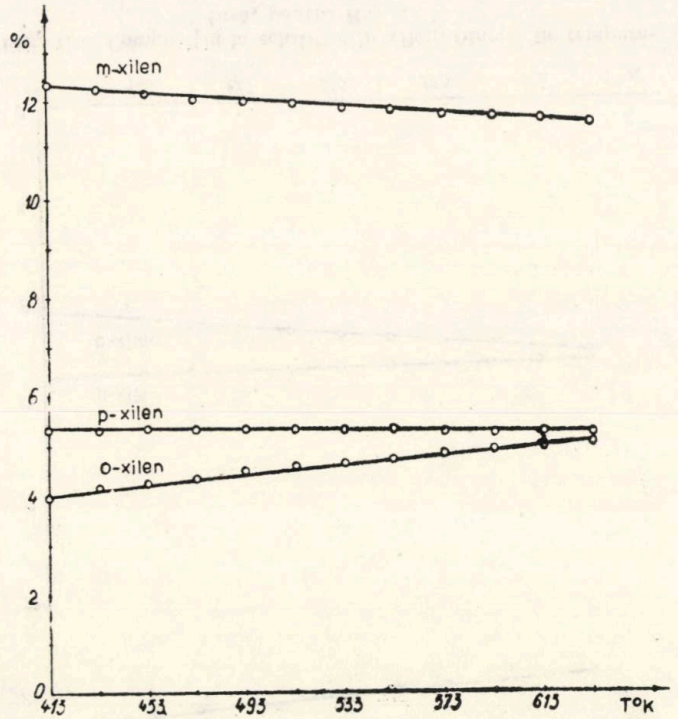


Fig. 3. — Compoziţia la echilibru în xileni funcţie de temperatură, pentru $R = 3 : 1$.

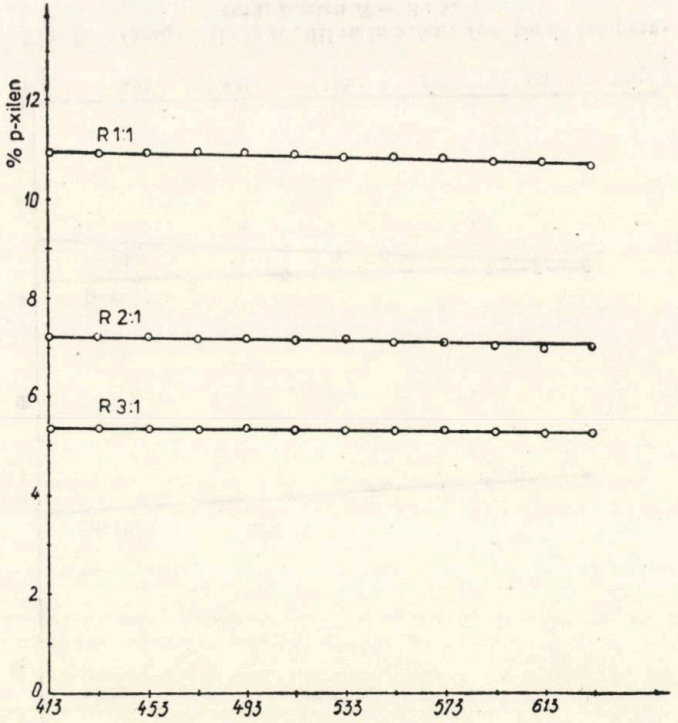


Fig. 4. — Compoziţia la echilibru a *p*-xilenului funcţie de temperatură şi de raportul molar al reactanţilor.

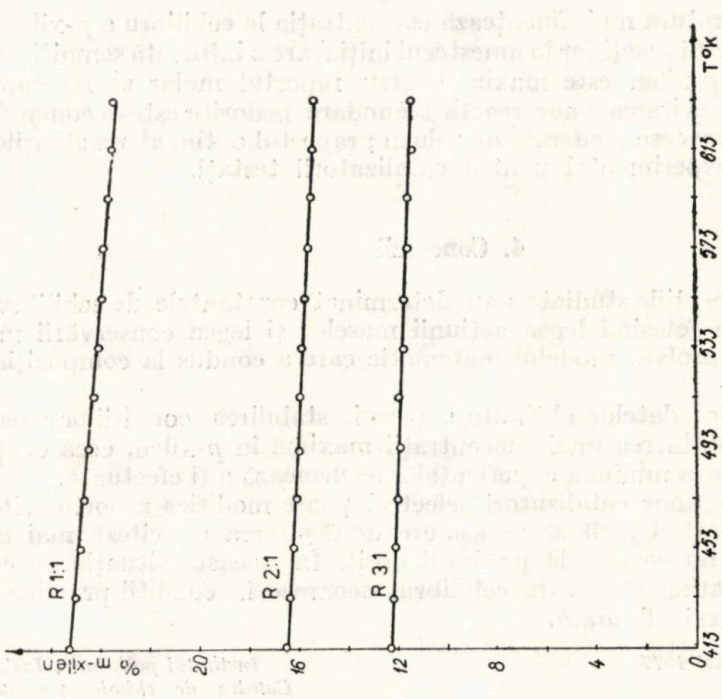


Fig. 6. — Compoziţia la echilibru a *m*-xilenului funcţie de temperatură şi de raportul molar al reactanţilor.

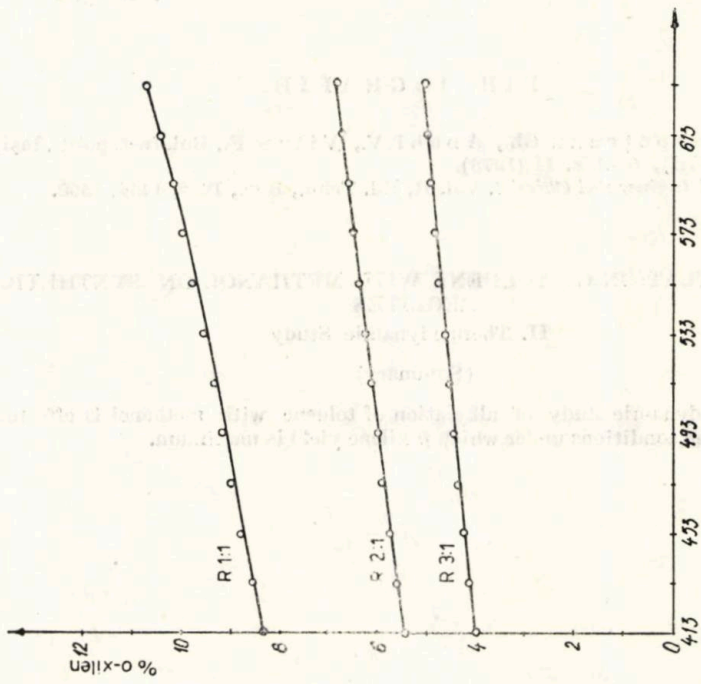


Fig. 5. — Compoziţia la echilibru a *o*-xilenului funcţie de temperatură şi de raportul molar al reactanţilor.

d) Temperatura nu influențează concentrația la echilibru a *p*-xilenului, în schimb raportul reacțiilor în amestecul inițial are o influență semnificativă. Conținutul în *p*-xilen este maxim pentru raportul molar al reactanților de 1:1. Pentru evitarea unor reacții secundare nedorite este recomandabil să se lucreze la excese moderate de toluen ; raportul optim al reactanților se poate stabili experimental pentru catalizatorii testați.

4. Concluzii

Pentru reacțiile studiate s-au determinat constantele de echilibru cu ajutorul cărora folosind legea acțiunii maselor și legea conservării masei s-a stabilit și rezolvat modelul matematic care a condus la compoziția de echilibru.

Prelucrarea datelor obținute a permis stabilirea condițiilor capabile să favorizeze obținerea unei concentrații maxime în *p*-xilen, ceea ce permite o reducere la minim a experiențelor ce urmează a fi efectuate.

Utilizarea unor catalizatori selectivi poate modifica raportul vitezelor de reacție astfel încît să se asigure desfășurarea cu viteză mai mică a reacțiilor ce nu conduc la produsul dorit. În această situație reacțiile mai lente nu ating starea de echilibru, deoarece în condiții practice durata reacțiilor este limitată.

Primită la 22 august 1977

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie generală și tehnologică

BIBLIOGRAFIE

1. Naum N., Surpățeanu Gh., Ababi V., Vitan F., Bul. Inst. polit., Iași, XXIV (XXVIII), *1—2*, s. II (1978).
2. * * * *Manualul Inginerului Chimist.* Vol. II, Ed. Tehn., Buc., 1952, 1454, 1560.

THE ALKYLATION OF TOLUENE WITH METHANOL ON SYNTHETIC ZEOLITES

II. Thermodynamic Study

(Summary)

The thermodynamic study of alkylation of toluene with methanol is effectuated in order to find out the conditions under which *p*-xilene yield is maximum.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 66.093.6

DRYING AIR ON MOLECULAR SIEVES SYNTHETIZED IN THE WATER — ORGANIC SOLVENT MEDIUM

BY

M. CRUCEANU, EVELINA POPOVICI and GH. MIHĂILĂ

1. Introduction

One of the most important use of the molecular sieves is advanced drying gaseous mixtures [1] ... [5], fact due to their capacity of water sorption higher than that of the usual solid drying agents such as silica gel, activated alumina, calcium chloride etc. In addition to this, the molecular sieves can dry gases with low initial humidity, at relative high temperature, (150°...200°C), temperature at which the capacity of water sorption of the usual drying agents becomes practically null [2].

This paper deals with the investigation of drying operation of air on 13 molecular sieves, synthetized in the water — organic solvent medium, in comparison with a molecular sieve synthetized in the aqueous medium, as a reference one.

Characterization of the molecular sieves in the drying operation was concretized by investigation of their sorption capacity and the final humidity of dried air, parameters that have the most practical interest. The sorption capacity, namely g sorpted water/100 g molecular sieve, as well as degree of dryness, expressed by condensation point of air at outlet, depend much on drying equipment and working conditions.

The research of drying operation was carried out using an original laboratory equipment that allowed both operating in a large temperature range and regeneration of the adsorbent. Drying effect of the molecular sieves was quantitatively appreciated by condensation point of outlet air versus initial humidity, flowrate, temperature and regeneration conditions of the adsorbent.

2. Experimental

The molecular sieves investigated were synthetized at the temperature of $95° \pm 0.5°C$, starting from a mixture of sodium silicate and sodium aluminate (46.5% mol Na_2O, 27.7% mol Al_2O_3 and 25.8% mol SiO_2) and a mixture of water — organic solvent in which the molar ratio of the solvent was equal to 0.1. The obtained products, symbolized in concordance with the solvent employed, are the following : S_0 — reference product, and M_1, E_1, P_1, G_1, G_2, G_5, G_6, G_7, G_{12}, G_{13}, G_{15}, G_{18} and G_{20} — products synthet-

ized respectively în the presence of methyl alcohol, ethyl alcohol, *n*-propyl alcohol, acetone, methyl — ethyl ketone, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, pyridine, chloroform, hexane and dimenthylsulfoxid. The molar ratio, SiO_2/Al_2O_3, specific surface area and the behaviour as ionexchangers of these products have been already reported [6], [7].

The laboratory plant employed to investigate the parameters of drying air on the molecular sieves is drawn in Fig. 1.

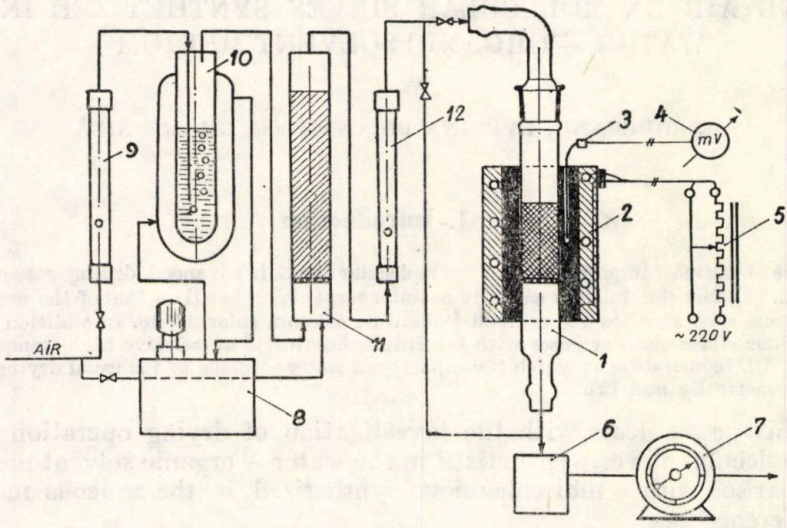


Fig. 1. — Laboratory plant used for the investigation of drying gases on molecular sieves : *1* — drying column (Ø = 14 mm and length = 300 mm) ; *2* — electric tubular furnace ; *3* — thermocouple ; *4* — temperature controller ; *5* — autotransformer ; *6* — humidity meter ; *7* — air meter ; *8* — ultrathermostat ; *9* and *12* — flowmeters ; *10* — water jacket bubbling vessel ; *11* — glass rings packed homogenization column.

The plant drawn in Fig. 1 allows the controlled moistening of air, humidity determination, drying performing and adsorbent regeneration. Moistening of the air was carried out by its passing, under a controlled flowrate pointed by flowmeter *9*, through the thermostated bubbling vessel *10*. The moistured air is then mixed with dry air in the column *11*, in order to get a certain humidity. The air obtained in such a way enters either humidity meter *6* or drying column *1*. From the drying column *1*, air passes first through humidity meter *6* and then through air meter *7*.

Determination of the condensation point was carried out by means of a humidity meter by Aluor type, made in the United States of America, which has in its air ionization cell a thin radium plate that favours to obtain a visible fog at condensation point temperature.

Regeneration of the molecular sieves was carried out, *in situ*, at 350°C, for 2 hours, under air stream. Heating rate of adsorbent was low, less than 150°C/h, knowing the fact that under high heating rate takes place a decrease

of sorption capacity, because the molecular sieves are sensible to action of superheated steam [2].

The employed plant allows to investigate drying air on the molecular sieves loads ranging from 5 to 10 g, as fine granules, that correspond to 7 ... 14 cm in height of the adsorbent bed.

Efficiency of the molecular sieves as drying agents was expressed by the degree of dryness, namely decrease of the condensation point of air subjected to drying and value of their dynamic water sorption capacity. The water adsorpted by molecular sieve load was estimated taking into account the volume of air and the difference between its initial and final humidity, determinated from condensation point, using the diagram found in literature [1].

3. Results and Discussion

In order to get a more complet characterization of the molecular sieves as regard their behaviour as drying agents for air, the influence of initial humidity, temperature and regeneration conditions over degree of dryness was investigated. Starting with air having the initial humidity of 2.51 g/m³ and column temperature of 24°C, the drying curves of air on reference molecular sieve and on the 13 molecular sieves synthetized in the water—organic solvent medium were plotted (Fig. 2).

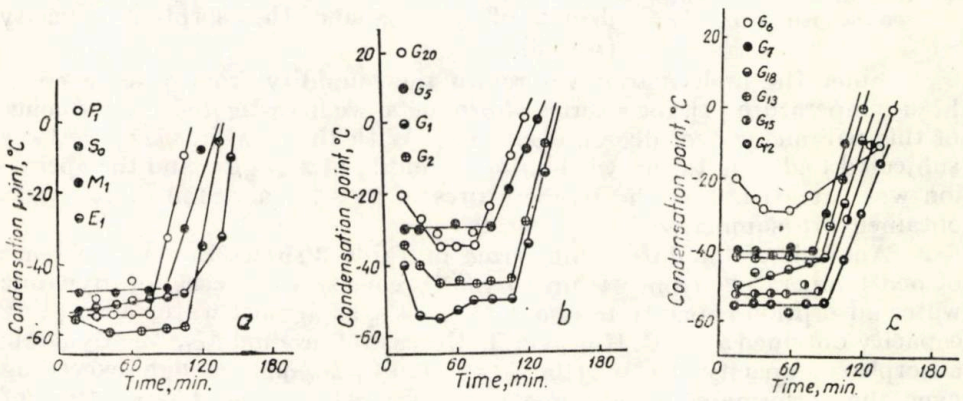


Fig. 2. —Drying curves of the air with initial humidity of 2.51 g/m³, at 24°C, on the molecular sieves synthetized in various media: *a* — water — alcohol; *b* — water — aprotic dipolar solvent; *c* — water — basic protic- and aprotic solvent.

As it comes out from Fig. 2, air leaving the drying column has its humidity very low for a while, then, its humidity becomes as high as that initial. The shape of curves is proper for the molecular sieves and they are so-called „transition curves". Variation of the drying depth versus time, on the investigated products, can be interpreted taking into account their structure and the mechanism of water retention. The well-marked minimum of the transition curves is due to the homogenity of the investigated products, which determines the sharp decrease of the retention capacity.

The comparative analysis of the curves shows that the products synthetized in the presence of C_1...C_3 alcohols, acetone, methyl—ethyl ketone, namely solvents miscible in the reaction medium, lead to a high degree of dryness. Thus, the initial humidity of 19 070 p.p.m. was reduced at about 20 p.p.m. which under operating conditions corresponds to a dynamic water adsorption of 19.78 ... 18.3 g/100 g (Table 1), comparable with the data found in literature [1] for the molecular sieve NaA.

In the case of the other products, comparatively with the reference product S_0, under identical operating conditions, the degree of dryness is less, corresponding to a dynamic water adsorption capacity of 13.68 ... 14.91 g/100 g. Further on, taking into account that the investigated products exhibit drying curves comparable to those in literature, we carried out the research of drying the air with different humidities, at the same temperature. The results obtained are represented in Fig. 3 for the product M_1 and in Table 1 for all investigated products.

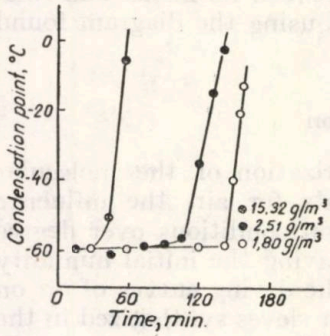


Fig. 3. — Drying curves of the air with different humidities on the product M_1.

Investigation of drying the air having condensation point of +18°, —8° and —12°C, at the temperature of 24°C, entering the column with constant flowrate, shows that the initial humidity does not influence significantly the degree of dryness and the sorption capacity (Fig. 3).

Since the molecular sieves retain the humidity from gases even at high temperature [2], for a series of products, we investigated the influence of this parameter over degree of dryness. With that end in view, we have subjected to drying the air with initial humidity of 2.51 g/m³ and the operation was carried out at the temperatures of 24°, 75° and 150°C. The data obtained are summarized in Table 2.

Analysis of the data summarized in Table 2 shows that the increase of bed temperature from 24° up to 150°C caused a decrease of dynamic water adsorption capacity to about 51 ... 54% as against water adsorption capacity obtained at 24°C. However, in the case of product M_1, the dynamic adsorption capacity, 10.70 g/100 g, at 150°C, is good enough exceeding even the performance of alumina and silica gel. At the temperature of 150°C, the dynamic water adsorption capacity, in the case of investigated products, has the value situated in the order : $M_1 > E_1 > S_0 > G_5$.

Since the product M_1 exhibited the highest adsorption capacity even at the temperature up to 150°C, the research of regeneration temperature influence over degree of dryness was performed for this product only.

The molecular sieves keeping water even at high temperature (500°C), both temperature and humidity of carrier gas have a significant importance over the regenerated product. The regeneration temperature is the main factor that influences both adsorption capacity and final humidity of gas. The increase of regeneration temperature, up to the limit of crystalline lattice, leads to a decrease of the water amount in molecular sieve and,

Table 1

Influence of the Initial Humidity of Air over Drying Efficiency on the Molecular Sieves Synthetized in the Water — Organic Solvent Medium

Drying agent	Initial humidity		Final humidity		Dynamic adsorption capacity	Volume of dried air
	g/m³	Condensation point °C	g/m³	Condensation point °C	g/100 g	l/g
S_0	15.32	+18	0.0484	—48.0	15.28	10
	2.51	—8	0.0484	—48.0	15.22	61
	1.80	—12	0.0484	—48.2	15.42	88
M_1	15.32	+18	0.0116	—59.0	18.37	12
	2.51	—8	0.0110	—59.2	19.78	78
	1.80	—12	0.0116	—59.0	18.81	98
E_1	15.32	+18	0.0295	—52.5	18.33	12
	2.51	—8	0.0300	—52.0	18.24	73
	1.80	—12	0.0350	—51.7	18.41	81
P_1	15.32	+18	0.0205	—54.2	17.70	9.3
	2.51	—8	0.0235	—54.0	17.28	69
	1.80	—12	0.0235	—54.0	17.34	77
G_1	15.32	+18	0.0381	—50.0	18.34	13
	2.51	—8	0.0381	—50.0	17.18	69
G_2	15.32	+18	0.0700	—45.0	18.36	13
	2.51	—8	0.0680	—45.3	17.01	69
G_5	15.32	+18	0.339	—30.0	14.98	10
	2.51	—8	0.300	—31.0	14.58	65
G_{20}	15.32	+18	0.413	—28.0	14.91	10
	2.51	—8	0.400	—28.3	14.06	65
G_6	15.32	+18	0.882	—20.0	14.35	11
	2.51	—8	0.882	—20.0	12.99	79
G_7	15.32	+18	0.1195	—40.0	13.68	9
	2.51	—8	0.1300	—39.0	14.66	61
G_{12}	15.32	+18	0.0200	—55.0	15.06	10
	2.51	—8	0.0210	—54.5	15.11	66
G_{13}	15.32	+18	0.0958	—42.0	15.22	10
	2.51	—8	0.0958	—42.0	14.90	61
G_{18}	15.32	+18	0.0700	—45.0	15.25	10
	2.51	—8	0.0720	—44.6	15.03	61
G_{15}	15.32	+18	0.0300	—52.0	15.29	10
	2.51	—8	0.0300	—52.0	15.00	61

Table 2

The Data as Regard Drying Air on the Molecular Sieves S_0, M_1, E_1 and G_5 at Different Temperatures

Drying agent	Temperature °C	Initial humidity g/m³	Condensation point, [°C] initial	Condensation point, [°C] final	Dynamic adsorption capacity g/100 g	Volume of dried air l/g
S_0	24	2.51	—8	—48	15.22	61
	75	2.51	—8	—40	12.61	52
	150	2.51	—8	—46	7.75	31
M_1	24	2.51	—8	—59	19.78	78
	75	2.51	—8	—52	15.04	61
	150	2.51	—8	—44	10.70	44
E_1	24	2.51	—8	—52.5	18.24	73
	75	2.51	—8	—46	12.93	52
	150	2.51	—8	—40	10.51	44
G_5	24	2.51	—8	—31	14.58	65
	75	2.51	—8	—26	11.04	52
	150	2.51	—8	—20	7.16	44

consequently, the regenerated sieve will can either retain a larger amount of water from the gas subjected to drying or will can dry a larger volume of gas down to a certain less final humidity.

In Fig. 4 are plotted the drying curves of air on the molecular sieve M_1, regenerated at the temperature of 150°, 300° and 350°C. As it comes out from this figure, the value of dynamic sorption capacity of product M_1, after regeneration at 150°C, is only 71% as against that obtained on the same product regenerated at 350°C, and the final condensation point is only — 38.5°C.

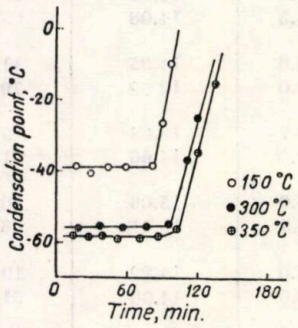


Fig. 4. — Drying curves of air on the molecular sieve M_1, regenerated at different temperature, under both flowrate and initial humidity maintained constant

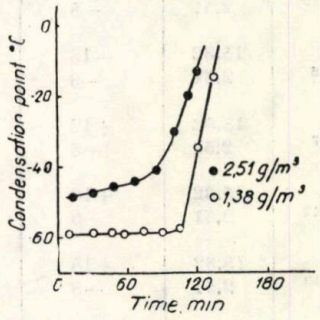


Fig. 5. — Drying curves of air on the product M_1, regenerated at 350°C in air stream with different humidities.

Taking into account that at lower temperature, even after several operating cycles, the structural stability of the molecular sieve is greater, we consider that 300°C can be selected as regeneration temperature rather than 350°C, because the sorption capacity is reduced with only 5%.

In order to illustrate the influence of carrier gas humidity over degree of dryness, in Fig. 5 were represented the drying curves of air obtained on the molecular sieve M_1, regenerated at the temperature of 350°C, using regenerating air with different humidities.

Fig. 5 shows that at constant temperature of regeneration, the increase of humidity in the regenerating gas leads to the regenerated products capable to dry the air to less condensation points. If we take into account that beside temperature and humidity of regenerating gas, the quality of adsorbent depends on regeneration time, flowrate of carrier gas as well as heating rate of the adsorbent bed, means that the regeneration step is a very complex one. Due to this fact, for each adsorbent must be established a proper drying cycle in order to use it with maximum efficiency.

4. Conclusions

1. The molecular sieves investigated, synthetized in the water — organic solvent medium, having their dynamic sorption capacity ranged from 17.0 to 20.0 g/100 g, can be employed for advanced drying of air down to condensation point of — 60°C.

2. The molecular sieves synthetized in the medium of water — alcohol and water—aliphatic ketones, having a crystalline structure that confer them a significant selectivity for water vapour, their efficiency in drying operation of air is greater than that of the reference product, S_0.

3. Their selectivity for water vapour and respectively their efficiency in the drying operation of air decreases as the working temperature increases.

4. Taking into account that their structural stability is maintained during several drying cycles at lower temperature, the regeneration temperature of 300°C was found to be proper enough.

Received, March 1, 1977

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of General and
Technological Chemistry

REFERENCES

1. Sokolov V. A., Torocesnikov N. S., Kelțev N. V., *Site moleculare*, (transl. from Russian). Ed. Tehn., Buc., 1966.
2. Gothard Fr., Georgescu A., Rafiroiu Gh., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, **12**, 215—220 (1966).
3. Breck D. W., *Zeolite Molecular Sieves*: *Structure, Chemistry and Use*. J. Willey a. Sons, New York—London—Sydney—Toronto, 1974, 703.
4. Carter W. J., Brit. Chem. Eng., **9**, 232—238 (1964).
5. Nutter J. I., Burnet G. Jr., A.I. Ch. E. J., **9**, 202—210 (1963).
6. Cruceanu M., Popovici Ev., Mihăilă Gh., Iorga N., Rev. chim., **28**, *10*, 928—931 (1977)

USCAREA AERULUI PE SITE MOLECULARE SINTETIZATE ÎN MEDIUL DE APĂ — SOLVENT ORGANIC

(Rezumat)

S-a cercetat uscarea aerului pe 13 site moleculare, sintetizate în mediul de apă — solvent organic, în comparaţie cu o sită moleculară de referinţă, sintetizată în mediul apos, folosindu-se o instalaţie de laborator care a permis efectuarea uscării într-un domeniu larg de temperatură şi regenerarea stratului de adsorbant.

S-a găsit că sitele moleculare cercetate au o capacitate dinamică de adsorbţie cuprinsă între 17 şi 20 g apă/100 g adsorbant, putînd fi folosite pentru uscarea înaintată a aerului pînă la un punct de rouă de —60°C.

Sitele moleculare sintetizate în prezenţă de alcooli şi cetone alifatice s-au dovedit agenţi de uscare a aerului mai eficienţi decît produsul de referinţă.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 66.095.6 : 546.171.1

ELABORAREA BILANȚURILOR DE MASĂ ÎN PROCESELE COMPONENTE ALE CICLULUI DE SINTEZĂ A AMONIACULUI

I. PROCESELE DE SINTEZĂ ȘI DE SEPARARE

DE

ILIE SIMINICEANU și C. CALISTRU

1. Introducere

Datorită limitelor termodinamice și cinetice, gradul de transformare al reactanților la ieșirea din reactorul industrial de sinteză a amoniacului are valori reduse și de aceea procesul se realizează ciclic. Pentru optimizarea bilanțului pe întregul ciclu cu ajutorul unor metode matematice specifice [1], [2] este necesară, în primul rînd, determinarea cu precizie a gradelor de transformare teoretice și reale ale componentelor în fiecare proces din ciclu, ca funcții de parametrii tehnologici.

În această lucrare se face o scurtă prezentare comparativă a principalelor tipuri de bucle de sinteză din instalațiile moderne de obținere a amoniacului și se stabilesc metodele de determinare a gradelor de transformare teoretice și reale, pe baza unor modele de bilanț, în procesele de sinteză și de separare a amoniacului.

2. Tipuri de bucle de sinteză

Buclele de sinteză a amoniacului sînt sisteme monociclice cuprinzînd mai multe procese componente și anume : procesul chimic de sinteză, procese de separare a amoniacului, purjă, amestecare, comprimare și procese de transfer de căldură.

În funcție de condițiile și procedeul de realizare al fiecărui proces, precum și de modul lor de asamblare în cadrul procesului tehnologic global, se pot concepe diferite tipuri de bucle de sinteză.

Analizînd comparativ diferite procedee de sinteză se constată că majoritatea acestora utilizează compresoare centrifugale atît pentru gazul proaspăt cît și pentru cel recirculat, reactoare de sinteză cu straturi sau cu tuburi de răcire indirectă continuă, separarea prin răcire și purjă continuă. Criteriul cel mai potrivit pentru o clasificare a ciclurilor de sinteză a amoniacului îl constituie numărul de trepte de recuperare a produsului și poziția relativă a proceselor în ciclu.

Pe această bază se pot distinge două tipuri de cicluri : cicluri cu o singură treaptă de recuperare a amoniacului și cicluri cu două trepte. Ciclurile

cu o treaptă de recuperare, la rîndul lor, pot fi cu separarea plasată după comprimare sau înainte.

Schemele bloc pentru cele trei tipuri rezultate sînt prezentate în fig. 1 ... 3.

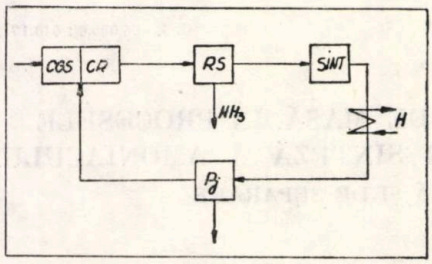


Fig. 1. — Schema bloc a ciclului de sinteză a amoniacului cu o treaptă de separare a produsului plasată după compresorul de recirculare.

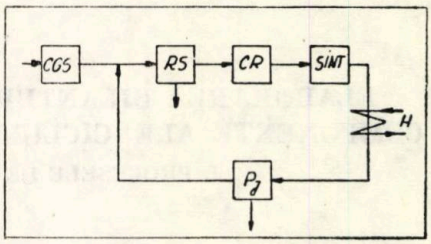


Fig. 2. — Schema bloc a ciclului de sinteză a amoniacului cu o treaptă de separare plasată înaintea compresorului de recirculare.

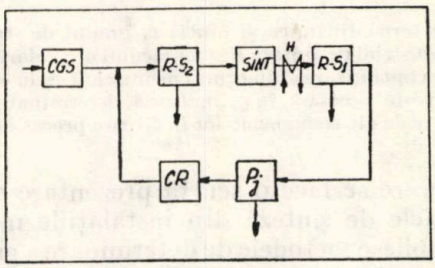


Fig. 3. — Schema bloc a ciclului cu două trepte de separare a amoniacului.

În ciclul din fig. 1 gazul proaspăt este comprimat în CGS şi amestecat cu gazul recirculat direct, în treapta a doua de comprimare. care constituie compresorul de recirculare CR. Urmează răcirea înaintată a amestecului, cu separarea într-o treaptă a amoniacului ; faza gazoasă rezultată trecînd succesiv prin reactorul de sinteză SINT, sistemul de recuperare a căldurii H şi după purjarea (Pj) unei părţi din gaze se amestecă cu gazele proaspete în CR. Avantajul acestei scheme constă în faptul că oferă un gaz foarte pur pentru sinteză deoarece impurităţile periculoase din gazul de sinteză, cum sînt : vaporii de apă, uleiul antrenat de la compresor, oxizii de carbon sînt reţinute prin dizolvare în amoniacul lichid condensat în RS. Dezavantajul acestui sistem constă în consumul ridicat de energie deoarece gazele sînt comprimate înainte de separare. Cînd gazul de sinteză nu prezintă impurităţi periculoase pentru catalizatorul de sinteză se poate adopta schema din fig. 2, în care comprimarea este plasată după separare şi deci asigură un consum de energie mai scăzut.

Varianta din fig. 3 îmbină avantajele ambelor cicluri cu o singură treaptă de recuperare. Compresorul de recirculare este amplasat după separare şi după purjă, iar treapta a doua de separare ($R-S_2$) are şi rolul de purificare a gazului ce intră în reactor.

3. Bilanţul procesului de sinteză

Procesul component principal din ciclul de sinteză îl constituie procesul chimic de sinteză catalitică a amoniacului definit prin ecuaţia caracteristică

(1) $[N_2 + H_2 + NH_3 + A'']_g + [K]_s \rightarrow [NH_3 + N_2 + H_2 + A'']_g + [K]_s$,

şi ecuaţia stoichiometrică :

(2) $$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3.$$

Într-o lucrare anterioară [3] s-au stabilit ecuaţiile algebrice generale de bilanţ primare şi secundare pentru procesul de mai sus, precum şi un model matematic general al desfăşurării sale la echilibru, valabil pentru orice reactor industrial, inclusiv pentru cazul utilizării unor compoziţii iniţiale nestoichiometrice ($y^0_{H_2} \neq 3$). Gradul de transformare teoretic în procesul de sinteză se determină, prin urmare, cu ajutorul sistemului de ecuaţii [3] :

(3) $$F(\eta_{N_2}) = \frac{(y^0_{NH_3} + 2y^0_{N_2}\eta_{N_2})\,(1 - 2y^0_{N_2}\eta_{N_2})}{P(y^0_{N_2})^2\,(1-\eta_{N_2})^{1/2}\,(y^0_{H_2} - 3\eta_{N_2})^{3/2}},$$

unde :

(4) $$K_p = \frac{K_f}{K_\gamma}$$

iar :

(5) $$\lg K_f = 2001{,}6\frac{1}{T} - 2{,}691122 \lg T - 5{,}519265.10^{-5}\,T + 1{,}848863.10^{-7}\,T^2 + 2{,}6899,$$

(6) $$K_\gamma = 1{,}7343 - 8{,}143.10^{-4}\,P + (5{,}714.10^{-7}\,P - 2{,}6714.10^{-3})\,T + 2{,}0.10^{-6}\,T^2,$$

(7) $$y^0_{N_2} = \frac{1 - y^0_{NH_3} - y^0_{A''}}{1 + y^0_{H_2}}.$$

Gradul de transformare real se determină înlocuind mărimile y_{NH_3}, $y^0_{NH_3}$ şi $y^0_{N_2}$, măsurate în reactorul experimental, în relaţia :

(8) $$\eta_{N_2} = \frac{y_{NH_3} + y^0_{NH_3}}{2y^0_{N_2}(1 + y_{NH_3})}.$$

Compoziţia la intrarea în reactorul de sinteză se exprimă mai bine prin conţinutul de inerte ($y^0_{A''}$), concentraţia în amoniac ($y^0_{NH_3}$) şi raportul molar al reactanţilor ($y^0_{H_2}$). De aceea $y^0_{N_2}$ din ecuaţia (8) se substituie prin aceste trei mărimi cu ajutorul relaţiei (7).

De asemenea, în practica industrială cît şi în literatura de specialitate tradiţională, performanţa reactorului la ieşire se caracterizează mai frecvent prin fracţia molară a amoniacului (y_{NH_3}) decît prin gradul de transformare

al reactantului valoros (η_{N_2}), deși acesta din urmă exprimă mai bine variația concentrației la o trecere prin reactor. Corelarea celor două mărimi (y_{NH_3} și η_{N_2}) se realizează prin intermediul relațiilor (7) și (8), iar pentru exprimarea compoziției celorlalte componente în funcție de y_{NH_3}, mărime măsurată direct experimental, s-au stabilit ecuațiile prezentate în tabelul 1. Acestea completează ecuațiile secundare de bilanț propuse în lucrarea anterioară [3]. Diagramele prezentate în fig. 4 și 5, obținute prin analiza la calculator a modelului matematic (3) ... (8), pun în evidență avantajele utilizării ambelor mărimi: η_{N_2} și y_{NH_3}. Reprezentarea influenței raportului molar $\dot{y}_{H_2}$ arată că gradul de transformare (și deci productivitatea reactorului) crește continuu cu excesul de hidrogen în timp ce concentrația în produs, y_{NH_3}, prezintă un maxim la raportul stoichiometric. Prin urmare, compoziția la intrarea în reactor ca și ceilalți parametri tehnologici, nu pot fi fixate analizînd numai reactorul izolat, ci și celelalte procese componente din ciclu, dintre care, în primul rînd, procesele de separare.

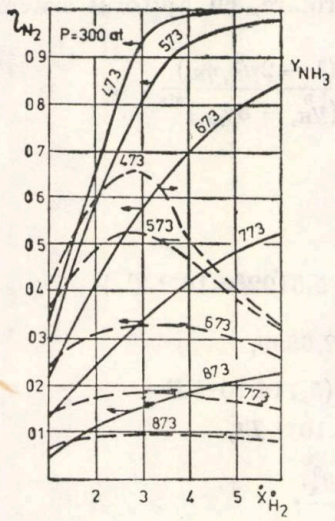


Fig. 4. — Variația mărimilor η_{N_2} și y_{NH_3} cu raportul molar $\dot{y}^0_{H_2}$ la diferite temperaturi și $P = 300$ at.

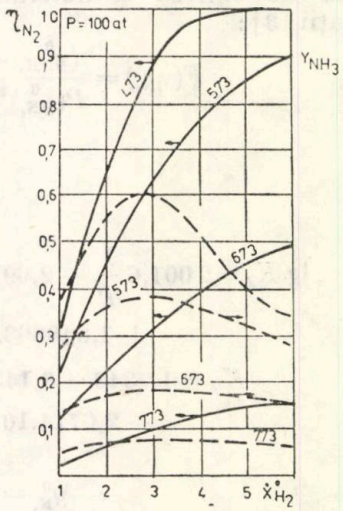


Fig. 5. — Variația mărimilor η_{N_2} și y_{NH_3} cu raportul molar $\dot{y}^0_{H_2}$ la diferite temperaturi și $P = 100$ at.

4. Bilanțul proceselor de separare

Separarea amoniacului din amestecul de gaze rezultate după sinteză se efectuează prin răcire în una sau mai multe trepte. În amoniacul lichid rezultat se dizolvă parțial celelalte componente din amestecul gazos. Ca urmare, ecuația caracteristică și ecuațiile stoichiometrice ale proceselor de transformare de fază sînt de forma:

$$(9) \quad [NH_3 + N_2 + H_2 + CH_4 + Ar]_g \rightarrow [NH_3 + N_2 + H_2 + CH_4 + Ar]_l + [NH_3 + N_2 + H_2 + CH_4 + Ar]_g,$$

Tabelul 1

Ecuații de corelare a compoziției în procesul de sinteză

Compoziția inițială	$y = f(y_{NH_3})$		
	N_2	H_2	A''
$y^0_{H_2} \neq 3,\ y^0_{NH_3} \neq 0,\ y^0_{A''} \neq 0$	$y_{N_2} = \dfrac{y^0_{N_2}(1+y_{NH_3}) - \frac{1}{2}(y_{NH_3} - y^0_{NH_3})}{1 + y^0_{NH_3}}$	$y_{H_2} = \dfrac{y^0_{H_2}(1+y_{NH_3}) - \frac{3}{2}(y_{NH_3} - y^0_{NH_3})}{1 + y^0_{NH_3}}$	$y_{A''} = y^0_{A''}\dfrac{1 + y_{NH_3}}{1 + y^0_{NH_3}}$
$y^0_{H_2} = 3,\ y^0_{NH_3} \neq 3,\ y^0_{A''} \neq 0$	$y_{N_2} = \dfrac{y^0_{N_2}(1+y_{NH_3}) - \frac{1}{2}(y_{NH_3} - y^0_{NH_3})}{1 + y^0_{NH_3}}$	$y_{H_2} = \dfrac{3\left[(y^0_{N_2}(1+y_{NH_3}) - \frac{1}{2}(y_{NH_3} - y^0_{NH_3})\right]}{1 + y^0_{NH_3}}$	$y_{A''} = y^0_{A''}\dfrac{1 + y_{NH_3}}{1 + y^0_{NH_3}}$
$y^0_{H_2} = 3,\ y^0_{NH_3} = 0,\ y^0_{A''} \neq 0$	$y_{N_2} = \frac{1}{4}[(1 - y^0_{A''})(1 + y_{NH_3}) - 2y_{NH_3}]$	$y_{H_2} = \frac{3}{4}[(1 - y^0_{A''})(1 + y_{NH_3}) - 2y_{NH_3}]$	$y_{A''} = y^0_{A''}\dfrac{1 + y_{NH_3}}{1 + y^0_{NH_3}}$
$y^0_{H_2} = 3,\ y^0_{NH_3} = 0,\ y^0_{A''} = 0$	$y_{N_2} = \frac{1}{4}(1 - y_{NH_3})$	$y_{H_2} = \frac{3}{4}(1 - y_{NH_3})$	$y_{A''} = 0$

(10) $NH_{3[\,]_g} \rightleftarrows NH_{3[\,]_l}$, (11) $H_{2[\,]_g} \rightleftarrows H_{2[\,]_l}$,

(12) $N_{2[\,]_g} \rightleftarrows N_{2[\,]_l}$, (13) $CH_{4[\,]_g} \rightleftarrows CH_{4[\,]_l}$,

(14) $Ar_{[\,]_g} \rightleftarrows Ar_{[\,]_l}$.

Pentru fiecare din procesele (10) ... (14) se definește un grad de transformare de fază, de forma:

$$\eta_{A_i} = \frac{n^0_{A_i[\,]_g} - n_{A_i[\,]_g}}{n^0_{A_i[\,]_g}} = \frac{n_{A_i[\,]_l}}{n^0_{A_i[\,]_g}}. \tag{15}$$

Pe baza relației (15) și a ecuației caracteristice (9) se stabilesc ecuațiile de bilanț de masă pe componente și faze prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Ecuații de bilanț în procesul de separare

Faza gazoasă	Faza lichidă
$n_{A_i[\,]_g} = n^0_{A_i[\,]_g}(1 - \eta_{A_i})$	$n_{A_i[\,]_l} = n^0_{A_i[\,]_g}\, n_{A_i}$
$n_{[\,]_g} = n^0_{[\,]_g}\left(1 - \sum y^0_{A_i}\, \eta_{A_i}\right)$	$n_{A_i[\,]_l} = n^0_{[\,]_g} \sum y^0_{A_i}\, \eta_{A_i}$
$y_{A_i} = \dfrac{y^0_{A_i}(1 - \eta_{A_i})}{1 - \sum y^0_{A_i}\, \eta_{A_i}}$	$X_{A_i} = \dfrac{y^0_{A_i}\, \eta_{A_i}}{\sum y^0_{A_i}\, \eta_{A_i}}$

Gradele de transformare, teoretice sau reale, se pot determina cu relații de forma:

$$\eta_{A_i} = 1 - \frac{n_{[\,]_g}\, y_{A_i}}{n^0_{[\,]_g}\, y^0_{A_i}} = \frac{n_{[\,]_l}\, x_{A_i}}{n^0_{[\,]_g}\, y^0_{A_i}}. \tag{16}$$

Pentru determinarea gradului de transformare real al unui component (η_{A_i}) trebuie deci cunoscute valorile experimentale ale mărimilor x_{A_i} sau y_{A_i}, debitele totale $n_{[\,]_l}$ și $n_{[\,]_g}$ putînd fi corelate conform ecuațiilor din tabelul 2.

Pentru determinarea gradului teoretic de transformare al unui component trebuie cunoscute aceleași mărimi (x_{A_i} sau y_{A_i}), la echilibrul de fază, în aceleași condiții. În literatură există puține date referitoare la echilibrul de fază la presiuni ridicate a sistemului cu cinci componente, caracterizat prin ecuația caracteristică (9) [5]. În această lucrare se stabilește un model matematic al desfășurării la echilibru a procesului de separare bazat pe metoda constantelor de echilibru.

Avînd în vedere comportarea neideală a sistemului la presiunile mari din ciclul de sinteză, constantele de echilibru ale proceselor de transformare de fază (11) ... (14) se definesc astfel:

(17) $$K_{A_i} = \frac{f_{A_i}}{x_{A_i}}$$

sau :

(17') $$K_{A_i} = \lim_{x_{NH_3} \to 1} \left(\frac{f_{A_i}}{x_{A_i}} \right).$$

Fugacitățile componenților în faza gazoasă, f_{A_i}, se exprimă prin intermediul relațiilor Lewis — Randall:

(18) $$f_{A_i} = P \gamma_{A_i} y_{A_i}.$$

Coeficientul de fugacitate se determină înlocuind în relația (19) volumul real din ecuația de stare (10):

(19) $$\gamma_{A_i} = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP \right]$$

cu

$$\left[P + \frac{a}{\sqrt{T}(V+b)} \right] (V-b) = RT.$$

Coeficienții a, b din ecuația de stare Redlich - Kwong au expresiile [4]:

(21) $$a = 0{,}0867 \frac{RT_c}{P_c}, \quad b = 0{,}4278 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}.$$

Pentru determinarea concentrațiilor la echilibru ale componentelor în cele două faze (y_{A_i} și x_{A_i}), din sistemul de ecuații (17) ... (21), sînt necesare valori ale constantelor de echilibru K_{A_i} în sistemul cu cinci componente, definit prin ecuația caracteristică (9). Singurele date raportate în literatură pentru acest sistem sînt cele ale lui Alesandrini ș.a. [5]. Acestea se corelează cu temperatura în baza relației:

(22) $$\ln K_{A_i} = a_i + b_i T^{-1} + c_i T^{-2}.$$

Constantele a_i, b_i, c_i, pentru componentele volatile din sistem, valabile în intervalul de temperaturi 250° ... 380°K, sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Coeficienții ecuației (22) pentru componentele care se dizolvă

Component	a_i	$b_i \cdot 10^{-4}$	$c_i \cdot 10^{-6}$
N_2	—3,68607	0,596736	—0,642828
H_2	—2,29337	0,529479	—0,521881
Ar	—0,79410	0,447247	—0,509281
CH_4	—1,67010	0,440558	—0,482973

Sistemul de ecuații (17) ... (22) se rezolvă pentru fiecare component împreună cu ecuațiile de verificare :

$$\sum y_{A_i} = 1, \qquad \sum x_{A_i} = 1. \tag{23}$$

O parte din rezultatele obținute se prezintă în tabelele 4 și 5.

Tabelul 4

Compoziția teoretică a fazelor în procesul de separare la $P = 200$ at.

T, [°K]	250		300		340	
Component	y_i	x_i	y_i	x_i	y_i	x_i
H_2	0,64051	0,00357	0,59812	0,00920	0,48376	0,01911
CH_4	0,09394	0,00272	0,08788	0,00584	0,07095	0,01014
N_2	0,21352	0,00157	0,19855	0,00380	0,16125	0,00819
Ar	0,03843	0,00059	0,03545	0,00114	0,02902	0,00195
NH_3	0,01360	0,99155	0,0800	0,98002	0,25512	0,96061

Tabelul 5

Compoziția teoretică a fazelor în procesul de separare la $P = 400$ at

T, [°K]	250		300		340	
Component	y_i	x_i	y_i	x_i	y_i	x_i
H_2	0,64273	0,00835	0,61681	0,02080	0,57922	0,04840
CH_4	0,09426	0,00417	0,09046	0,00980	0,08495	0,01677
N_2	0,21424	0,00300	0,20561	0,00720	0,19307	0,01677
Ar	0,03856	0,00116	0,03701	0,00200	0,03475	0,00374
NH_3	0,01021	0,99166	0,05011	0,96020	0,10801	0,91432

Din tabelul 4, la $T = 300°K$, se remarcă concordanța perfectă cu datele existente în literatură [5]. Modelul matematic propus în această lucrare este însă simplu și permite determinarea necunoscutelor y_i și x_i la echilibru pentru presiuni $P = 1 \ldots 500$ at și temperaturi $T = 250° \ldots 380°K$.

În diagrama din fig. 6 se reprezintă variația concentrației în amoniac din faza gazoasă după separare, la echilibru, cu presiunea și temperatura, la o compoziție inițială caracterizată prin rapoartele $\dot{y}^0_{H_2} = 3{,}0$, $\dot{y}^0_{CH_4} = 0{,}44$, $\dot{y}^0_{Ar} = 0{,}18$, $\dot{y}^0_{N_2} = 1{,}0$.

Din diagrama reprezentată în fig. 6 rezultă că temperatura, în procesul de separare a amoniacului, depinde atît de presiunea din ciclu cît și de gradul

de transformare în reactor ($y_{NH_3} - y^0_{NH_3}$). Dacă scade presiunea în ciclu trebuie efectuată o răcire mai înaintată pentru a reduce conținutul de amoniac din gazul recirculat în reactor. În caz contrar crește $y^0_{NH_3}$ (la intrarea în reactor), scade $y_{NH_3} - y^0_{NH_3}$, deci η_{N_2} și astfel este necesar să crească debitul de gaz recirculat.

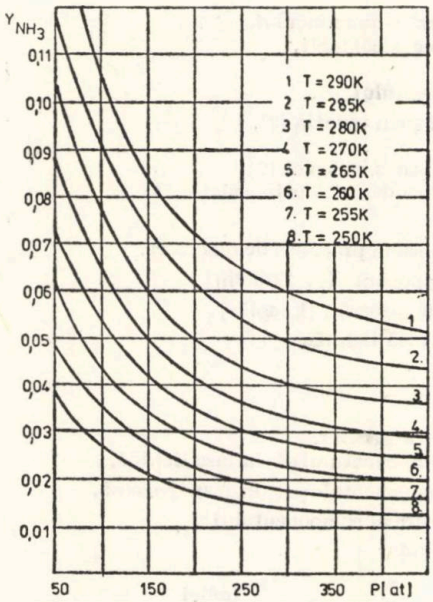


Fig. 6. — Dependența fracției molare a amoniacului în faza gazoasă recirculată (y_{NH_3}) de presiune și temperatură.

Pentru o presiune dată y_{NH_3} crește cu temperatura, efectul fiind mai mare la presiuni mici, unde panta curbelor este mai mare. Prin urmare, separarea în ciclurile de joasă presiune ($\leqslant 150$ at) este foarte sensibilă la variațiile mici de temperatură. Pentru aceste bucle sînt necesare mai multe trepte de răcire, pentru a reduce conținutul de amoniac din gazul recirculat. La presiuni mari separarea se poate efectua la temperaturi mai puțin coborîte, ce se pot obține printr-o simplă răcire cu apă.

5. Concluzii

1. S-a stabilit schema bloc pentru fiecare din tipurile de bucle de sinteză a amoniacului.

2. S-au elaborat modele de bilanț teoretice și reale pentru următoarele procese principale din ciclu : procesul de sinteză și procesele de separare a amoniacului.

3. Prin analiza la calculator a modelelor stabilite s-au determinat noi valori ale gradelor de transformare care permit corelarea parametrilor în bucla de sinteză.

Notații

A_i — componente active ale masei de reacție,
$A^{\prime}$ — componente inerte (CH_4 + Ar),
a, b — coeficienți ai ecuației de stare Redlich — Kwang,
a_i, b_i, c_i — constante ale ecuației (22),
CGS — compresor de gaz de sinteză,
CR — compresor de recirculare,
RS — răcire — separare,
SINT — procesul de sinteză a amoniacului,
H — procese de recuperare a căldurii,
Pj — purjă,
f_{A_i} — fugacitatea componentului A_i,
$F(\eta_{N_2})$ — funcție definită prin ecuația (3),
$[k]_s$ — catalizator solid.
K_f — constanta de echilibru a reacției (2),
K_p — constanta de echilibru definită prin ecuația (4).
$K_\gamma = \gamma_{NH_3}/\gamma_{N_2}^{1/2}\,\gamma_{H_2}^{3/2}$,
K_{A_i} — constante de echilibru în procesele de dizolvare,
n_{A_i} — debit molar de component A_i, [kmol/h],
$n[\,]_0$ — debit molar de fază gazoasă, [k mol/h],
$n[\,]_l$ — — debit molar de fază lichidă,
P — presiunea totală,
T — temperatura, [°K],
V — volumul, [m³],
R — constanta universală a gazelor,
x_{A_i} — fracția molară a componentului A_i în faza lichidă,
y_{A_i} — fracția molară a componentului A_i în faza gazoasă,
η_{A_i} — gradul de transformare al componentului A_i,
γ_{A_i} — coeficient de fugacitate.

Indici

0 suprascris — intrarea în reactor sau separator,
[ ] — fază,
g subscris — gaz,
s subscris — solid,
T subscris — total.

Primită la 7 iunie 1978

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice și a materialelor de construcții

BIBLIOGRAFIE

1. Liddle C. J., Brit. Chem. Eng., **15**, *1*, 64 (1970).
2. Liddle C. J., Brit. Chem. Eng., **15**, *3* (1970).
3. Calistru C., Siminiceanu I., Petrilă C., Rev. Chim., **28**, *5*, 447 (1977).
4. Shah K. K., Thodos G., Ind. Eng. Chem., **57**, *3*, 30 (1965).
5. Alesandrini C. G., Lynn S., Prausnitz J. M., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., **11**, *2*, 253 (1972).

ESTABLISHMENT OF THE MATERIAL BALANCES IN THE COMPONENT PROCESSES OF THE AMMONIA SYNTHESIS LOOP

I. Ammonia Synthesis and Separation Processes

(Summary)

After a short characterization of the main types of synthesis loops the methods to determine real and theoretical conversions of the components in the synthesis and separation processes are established. A balance model for the separation process is worked out and new data on a computer are obtained.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 666.32 : 666.31

LA CARACTÉRISATION DES ARGILES POUR LES PRODUITS CÉRAMIQUES ET L'ÉTUDE DES POSSIBILITÉS D'AMÉLIORER LA QUALITÉ DES PRODUITS

PAR

RODICA SMOCOT, IOLANDA ENESCU, ANA TALABĂ et AMEDIU BIALUS

1. Introduction

On utilise les produits céramiques, dans une gamme variée, pour les constructions civiles, industrielles ou pour une destination spéciale. C'est pourquoi on a assimilé différents types de briques, de celles emplies aux celles creux et aussi aux blocs céramiques.

2. La caractérisation des argiles

La matière première principale pour la fabrication des briques c'est l'argile peu fusible, plastique, avec un grand intervalle (minimum 80°C) entre la température de vitrification et celle du commencement de la déformation. La composition chimique de l'argile peut influencer le processus de fabrication de même que les qualités des produits céramiques.

Le contenu en carbonate de calcium doit être réduit. Le calcium oxyde résulté par la décomposition donne des éutectics qui baissent la réfractarité ; le calcium oxyde produit aussi des variations de volume à cause des processus d'hydratation. D'autre part le bioxide de carbone, qui se dégage, augmente la porosité du produit. On estime le contenu en $CaCO_3$ par les pertes à la calcination et par la détermination du calcium oxyde. Le contenu de l'argile en iron trioxyde est aussi important. Dans une atmosphère réductrice et à haute température il se forme l'iron oxyde qui este un fondant. C'est pour cela que le contenu en iron trioxyde doit être maximum 8% et qu'on ajoute des dégraissants.

Par l'analyse oxydique (tableau 1) on détermine aussi le module silicique et le degré d'alcalinité.

Les valeurs normales du module silicique $(SiO_2)\%/(R_2O_3+RO+R_2O)\% = 3 \ldots 4{,}5$ correspondent à une composition oxydique optimale de 70% SiO_2, 84% Al_2O_3 et 6% fondants. Entre deux argiles qui ont la même valeur du module silicique on choisira celle qui a un contenu plus grand d'aluminium trioxyde parce qu'elle présente une tendence diminuée de déformation pendant le cuisson.

Tableau 1

La composition chimique pour différentes types d'argile

Type d'argile	H_2O %	p.c. %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	K_2O %	Na_2O %	Total
Argile rouge de Vlădiceni	4,25	4,98	54,73	19,80	4,80	4,98	1,81	3,90	0,84	100,09
Argile violacée de Vlădiceni	5,31	5,66	54,80	17,50	4,95	5,56	1,22	3,05	1,17	99,22
Argile de Roman	3,94	1,58	70,00	14,48	4,23	3,32	1,12	1,30	1,10	100,87

Quant au contenu des oxydes alcalins, les argiles qui ont du K_2O et du Na_2O possèdent une capacité meilleure de vitrification et une contraction réduite au cuisson si la valeur du rapport est $(K_2O+Na_2O)/(CaO+MgO) > 1$.

3. L'interprétation des résultats

En analysant les résultats du tableau 2 on constate que seulement les argiles de Roman ont comme valeur du module silicique environ celle optimum. L'argile de Vlădiceni a des valeurs beaucoup plus petites pour le module silicique et aussi pour le rapport $(K_2O+Na_2O)/(CaO+MgO)$. Par conséquent le processus de vitrification est défectueux et les produits obtenus sont cassants.

Tableau 2

Résultats obtenus

Type de l'argile	$\frac{SiO_2\ \%}{(R_2O_3 + RO + R_2O)\ \%}$	$\frac{(K_2O + Na_2O)\ \%}{(CaO + MgO)\ \%}$
Argile rouge de Vlădiceni	1,514	0,698
Argile violacée de Vlădiceni	1,638	0,622
Argile de Roman	2,886	0,545

Les pertes à la calcination sont plus grandes aussi pour l'argile de Vlădiceni ; c'est pourquoi il est nécessaire une macération supplémentaire pour réaliser l'homogénéité parfaite de la masse.

Les déficiences de la composition chimique inadéquate peuvent être compensées par l'utilisation des dégraissants.

3. L'influence de la nature et de la proportion des dégraissants sur la qualité des produits céramiques

Les dégraissants sont des matières auxiliaires qu'on ajoute aux argiles et qui se décomposent pour la plupart pendant le cuisson. Les dégraissants diminuent la contraction au séchage et au cuisson, accélèrent le séchage et augmentent la porosité des produits.

Pour les recherches effectuées on a étudié les dégraissants suivants : a) cassures de brique, déchets de produits céramiques ; b) sciure de bois, déchet de traitement du bois ; c) granulite, agrégat léger artificiel ; d) sable, agrégat lourd naturel ; c) schlamm carbonifère, déchet de l'extraction du charbon.

On a poursuit le comportement des argiles mêlés avec les dégraissants mentionnés ci-dessus en diverses proportions.

Les produits céramiques obtenus en conditions technologiques industrielles ont été soumis aux épreuves physiques et mécaniques en vue d'apprécier la qualité des produits obtenus. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3

Résultats des épreuves physiques et mécaniques

Preuve	Argile %	Dégraissant %	Résistance à la compression kgf/cm²	Contraction		Absorption d'eau	Dégraissant	La qualité marque
				au séchage	à la calcination			
1	80	20	240	6	0			200
2	90	10	390	6	0	15,8	Cassure de brique	350
3	85	15	380	5	0			350
4	80	20	176	5	0			150
5	75	25	180	6	0	22,2	Sciure de bois	150
6	70	30	180	6	0			150
7	85	15	260	6	0			250
8	90	10	440	5	0			400
9	80	20	360	6	0	13,2	Sable	350
10	75	25	340	5	0			300
11	85	15	340	6	0			300
12	80	20	270	6	0	14,4	Granulite	250
13	90	10	370	6	0			350
14	85	15	415	4	0		Cassure de brique +	400
15	80	20	350	6	0	17,0	+ sciure de bois	350
16	75	25	314	6	0			300
17	85	15	315	6	0			300
18	80	20	240	6	0	14,8	Granulite + sciure de	200
19	75	25	250	6,9	0		bois	250
20	85	15	340	6	0			300
21	85	15	250	6	0			250
22	80	20	320	8	0	13,0	Sable + sciure de bois	300
23	75	25	20)	6	0			200
24	80	20	290	8	0			250
25	90	10	280	8	0	19,6	Schlamm carbonifère	250
26	85	15	270	8	0			250

4. L'interpretation des résultats

1. Les éprouvettes obtenues par l'utilisation du sable comme dégraissant ne présentent pas des fissures, elles ont une petite contraction au séchage et une grande résistance à la compression (400 N/cm² pour 10% dégraissant).

2. Le sciure de bois donne des essais compacts, les plus petites contractions au séchage, une résistance petite à la compression (180 N/cm²) à cause des creux plus grands et une grande absorption de l'eau (22%).

3. Pour 10% dégraissant, le cassure de brique donne une contraction petite au séchage et au cuisson et une grande résistance à la compression (390 N/cm²). L'utilisation des débris céramiques réduit aussi le prix de revient.

4. L'agrégat léger et le sable donnent des éssais compacts avec une grande résistance à la compression, pour 10% dégraissant.

5. On a étudié des dégraissants mixtes, de sciure de bois mêlé à l'agrégat léger, au sable et aux débris céramiques.

On remarque l'obtention des essais compacts avec des contractions petites où sans importance au séchage et au cuisson et une grande résistance à la compression. On observe l'amélioration des qualités pour des pourcentages petits de dégraissants.

5. Conclusions

1. On obtient des meilleures résultats en utilisant comme dégraissant sable, granulite, débris céramiques et dégraissant mixte (débris céramiques + sciure de bois).

2. On obtient des épreuves avec des qualités améliorées pour des pourcentages réduits de dégraissants.

3. On a utilisé un dégraissant nouveau, le schlamm carbonifère, avec de bons résultats.

Reçue le 19 juin 1978

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Technologie des Substances Minérales et des Matériaux de Construction

BIBLIOGRAPHIE

1. Abramovici R., *Materii prime ceramice.* Vol. I, Inst. polit., Timișoara, 1974.
2. Abramovici R., *Tehnologia produselor ceramice.* Vol. II, Inst. polit., Timișoara, 1969.
3. Popa V., *Mineralogie și petrografie.* EDP, Buc., 1965.
4. Kurbatova I. I., *Metode moderne de analiză chimică a materialelor de construcții,* (traduit de russe). Ed. Tehn., Buc., 1975.
5. Botez C., Iorga N., Smocot R. et al., Bul. Inst. polit. Iași, XIX (XXIII), *1—2* s. II (1973).

CARACTERIZAREA ARGILELOR PENTRU PRODUSE CERAMICE ȘI STUDIUL POSIBILITĂȚILOR DE AMELIORARE A CALITĂȚII PRODUSELOR

(Rezumat)

S-a studiat comportarea argilelor cu diferite adaosuri de degresanți, în diferite proporții, în scopul îmbunătățirii calității produselor. S-a căutat să se folosească drept degresanți deșeuri, rebuturi care în alte condiții erau aruncate. S-a folosit cu rezultate bune un degresant nou pentru argilele de Vlădiceni — șlamul carbonifer.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 620.193.28

THE CHARACTERIZATION OF THE PRODUCTS RESULTED FROM THE CORROSION OF FERROUS ALLOYS IN ACQUEOUS SOLUTIONS OF DICARBOXYLIC SATURATED ALIPHATIC ACIDS

BY

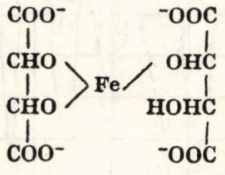
ŞT. IVĂŞCAN and OVIDIU GEORGESCU

1. Introduction

After the corrosion of ferrous alloys in acqueous mediums of organic acids the result consists normally in corrosion products which can settle down as insoluble salts of the metal, from which they come or they exist further in the solution as ions.

They can stimulate or inhibit the corrosion process and are formed, normally, by oxyds or complex salts of the organic acids with some of the compounds of alloys.

Thereby, ferrous alloys in oxalic acids may form complex combinations of $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$ or $[Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$ type [1]. The formation of the complexes of heavy metals with fat oxyacids takes place usually by the substitution of hydrogen from the alcoholic groups with the metal. In the case of trivalent iron the complex formed by tartric acid would have the following composition : $H[FeC_4H_2O_6]$, with the constant of instability $K_n = 4.55 \times 10^{-8}$. The structure of this complex is more stable as that which corresponds to citric acids and it is of the form :



The aim of this paper is to research some aspects referring to the nature of the corrosion products which appear in acqueous solution after the interaction of the acqueous solutions of dicarboxylic saturated aliphatic acids with ferrous alloys.

2. Experimental

10 ml from the solutions resulted in corrosion are introduced in thermotolerant glass cups and evaporated till a constant temperature of 105°C. The product, resulted after this evaporation, has increased to the obtaining of some particles with sizes below 50 Å.

There are prepared mixtures of these corrosion products and potassium bromide spectral pure, well dried in the rate of 0.2% corrosion product. For a better homogenization of the mixtures they were introduced in a ball vibrator for 15 min. Then, from each good omogenized mixture, were prepared tablets at a pressure of 22 tf/cm^2 of a better quality (very transparent), by the exhaustion of air from the tabletting enclosure, by means of a vacuum pump.

Then they were recorded the absorption spectrums in IR of these tablets, in the range of 2.5 ... 19 μ. For the recording of the spectrums was used an absorption spectrophotometer in IR of Leitz Wetzlar type, model III G, with double beam and with a great resolution.

3. Results and Discussions

The mentioned data from literature and the absorption spectrums of the corrosion products show that the organic dibasic acids, studied in this paper, form with the metallic ions, salts of them. The absorption bands from the spectrum give a lot of relations referring to the shape of molecule which forms during the corrosion process and referring to the molecular interaction. The discussion about the absorption spectrum refers to oxalic acids (malonic, succinic, adipic and sebacic); the conclusions may be valid for the whole series.

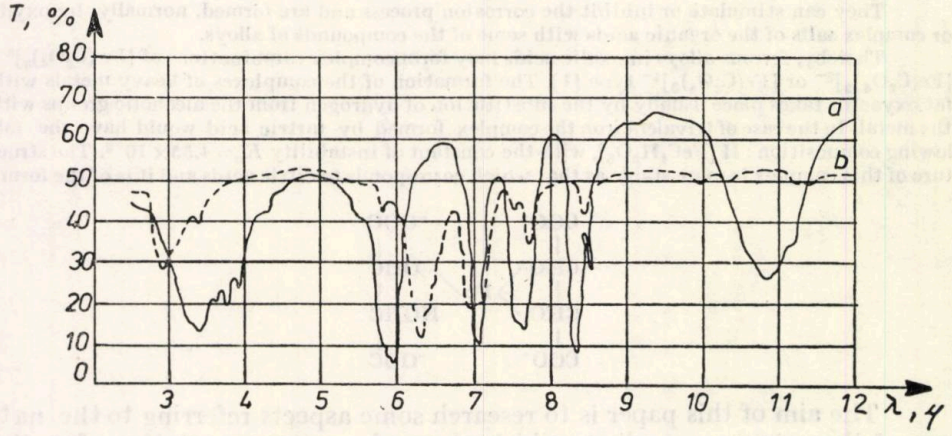


Fig. 1. — The absorption spectrums in IR of the succinic acid (*a*) and of the corrosion product resulted from the action of succinic acid upon OL 37 steel (*b*).

In Fig. 1 is represented the spectrum of succinic acid (curve *a*) and the spectrum of the corrosion product resulted from the action of succinic acid on the samples of OL 37 (curve *b*). It is to be mentioned that the solution in which the samples were introduced consisted in 20% succinic acid.

The OH groups of the succinic acid presents two strong absorption bands, in IR medium spectrum. One band, which belongs to the valence vibrations, is comprised between 3.1 μ and 4 μ, is lapped over the va-

lence vibrations of the $\diagdown CH_2$ ($3.32 \ldots 3.5\ \mu$) groups. This band is very widen and is moved towards high wave-lengths because of intermolecular links of hidrogen.

At the wave-lengths of $3.65\ \mu$, $3.79\ \mu$ and $3.92\ \mu$ appear satellite bands of variable intensity [7].

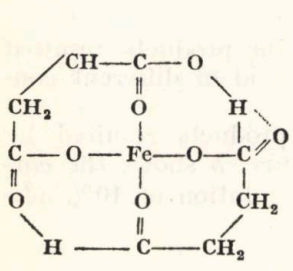
The second band belongs to the deparming vibrations, outside the plan, of the OH groups from the carboxylic group, and is situated at $10.85\ \mu$ [7].

The $\diagdown C=O$ group represents also an absorption band, very intense at nearly $5.9\ \mu$.

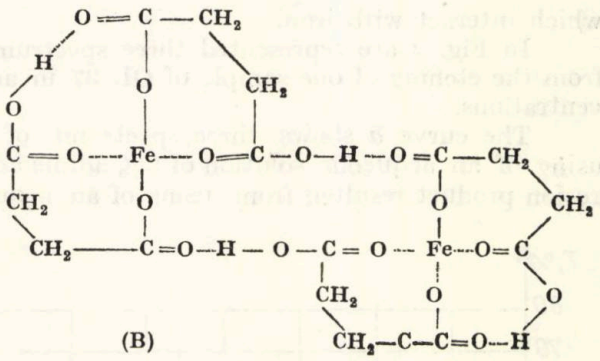
In spectrum *b* from Fig. 1 it is shown that the absorption band between $3.3\ \mu$ and $4\ \mu$ and the satellite bands are not longer there. In the spectrum doesn't exist anymore the deforming band, outside the plan, of the OH group at the wave-length of $10.85\ \mu$.

It canbe se en that the absorption band produced by the valence vibrations of the carbonil group $\diagdown C=O$ is placed at $6.3\ \mu$.

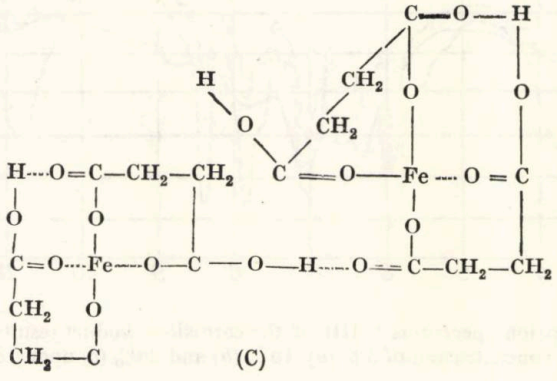
The important differences between the two spectrums, *a* and *b*, from Fig. 1, leads to the conclusion that some corrosion products between the succinic acid and iron are formed, having the possible structure :



(A)



(B)



(C)

From literature [5] ... [10] it is known that the interaction of the $\diagdown C=O$ type decreases very much the frecquency of vibration of the $\diagdown C=O$ group and this determinates the movings of the absorption band towards the big wavelengths. In this case, because of the $\diagdown C=O...$ Fe interaction the absorption band has moved to 6.32 μ. The $\diagdown C=O$ ... Fe interaction being not so strong the OH group of the carboxylic function behaves as an OH^- group of the ciclo-alcoholic type. This structure can also form intermolecular links of hydrogen (A) or intermolecular links (B), (C) pointed out by a maximum absorption from 2.93 μ.

The absorption band from 5.32 μ is unmoved [11], [12] and corresponds with the valence vibrations of the $\diagdown C=O$ groups which don't interact with iron but which, as it was shown, can form intermolecular links with the OH^- group.

The intensity of the absorption band which corresponds to the OH^- groups, of the ciclo-alcoholic type, depends from the quantity of the molecule complex which forms and therefore it must be proportional with the intensity of the band from 6.3 μ corresponding to the $\diagdown C=O$ groups which interact with iron.

In Fig. 2 are represented three spectrums of the products resulted from the etching of one sample of OL 37 in adipic acid of different concentrations.

The curve *a* shows three spectrums of the products resulted by using of an acqueous solution of 5% adipic acid ; curve *b* shows the corrosion product resulted from using of an acqueous solution of 10% adi-

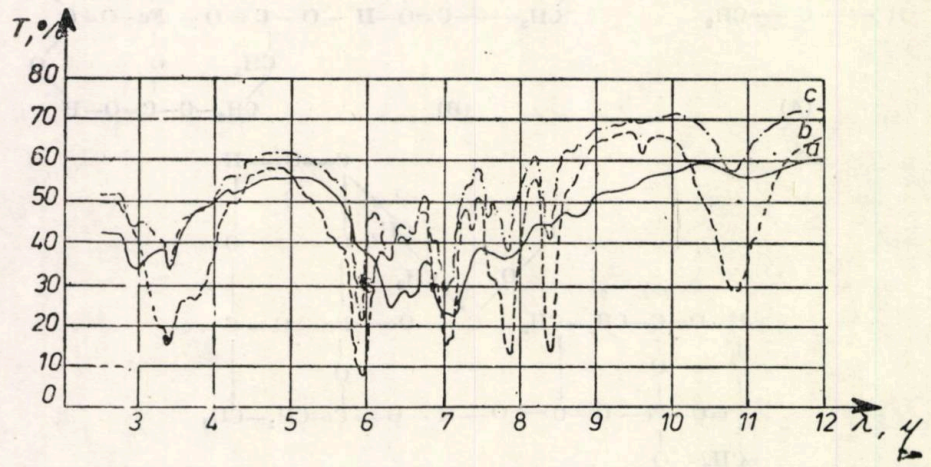


Fig. 2. — The absorption spectrums in IR of the corrosion product resulted from the action of adipic acid of the concentration of 5% (*a*), 10% (*b*) and 20% (*c*) upon carbon steel OL 37.

pic acid and curve *c* shows the corrosion product formed by using of an acqueous solution of 20% adipic acid.

It can be seen that while the concentration increases in the adipic acid, increases the maximum of absorption from 5.9 μ, too, and the maximums from 2.95 μ and 6.3 μ decreases. It is shown the decreasing of the maximum of 1 at corresponding with the OH carboxylic groups, too. The fact that the absorption band from 2.95 μ has an identic evolution as the band from 6.3 μ, allow to say that it belongs to the OH^- groups of the ciclo-alcoholic type from the molecule.

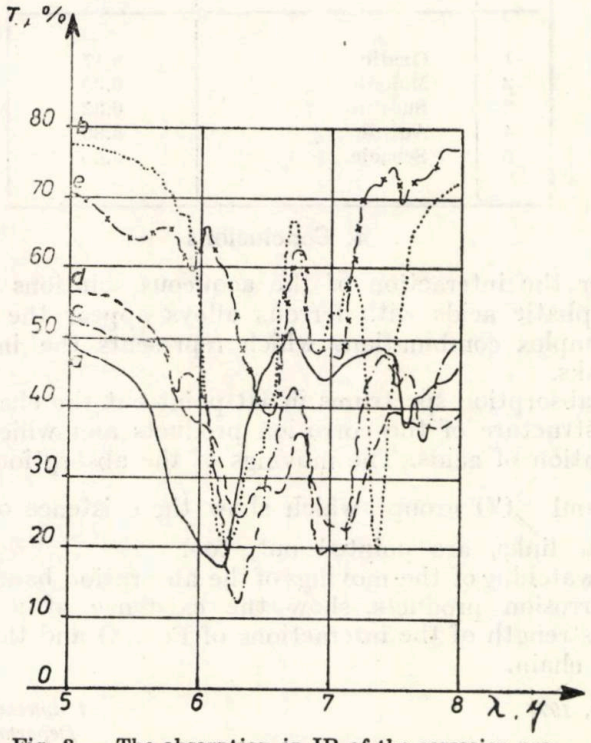


Fig. 3. — The absorption in IR of the corrosion products resulted from the action of oxalyc (*a*), malonic (*b*), succinic (*c*), adipic (*d*) and sebacic (*e*) acids upon carbon steel OL 37.

The proposed type of molecule may result from the action of all saturated dicarboxylic acids of the used series, because the same changes happen in the spectrums of oxalic acids — malonic and sebacic.

The only differences appear at the placing of the absorption band specific to the carbonil groups which interact with the metal (Fig. 3).

From Table 1 it is possible to observe that the largest movement appear in the case of sebacic acid, and the smallest one in the case of oxalyc acid.

These movings of the absorption bands, as they are shown in Fig. 3 and Table 1, point out the existence of a direct relation between the strength of interactions of Fe ... O and the length of the hydrocarbon chain.

Table 1

The Variation of the Wavelength at which it Absorbs the $>C=O$ Group from the Complex Molecule

No.	Acid	Absorbtion band μ
1	Oxalic	6.17
2	Malonic	6.20
3	Succinic	6.32
4	Adipic	6.33
5	Sebacic	6.54

4. Conclusions

1. After the interaction of the acqueous solutions of dicarboxylic saturated aliphatic acids with ferrous alloys appear the known normal salts and complex combinations which represents the inter- and intramolecular links.

2. The absorption spectrums in IR point out the changes which appear in the structure of the corrosion products and which depend upon the concentration of acids. The movings of the absorption bands specific to the OH and $>CO$ groups, which show the existence of the inter- and intramolecular links, are pointed out, too.

3. The watching of the movings of the absorption band, of the groups from the corrosion products, show the existence of a direct relation between the strength of the interactions of Fe ... O and the length of the hydrocarbon chain.

Received, July 4, 1977

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Inorganic
Substances and Buildings
Materials Technology

REFERENCES

1. Charlot G., Badoz I., Lambling, Trémillon B., *Les réactions électrochimiques, méthodes électrochimiques d'analyse.* Masson, Paris, 1959, 78—79.
2. Kirk-Athmer, *Encyclopedia of Chemical Technology.* Second Ed., Vol. 1, 1963, 240—254; 405.
3. Neniţescu C. D., *Chimie organică.* Ed. VI, vol. I, EDP, Buc., 1966, 728—752.
4. Avram M., Mateescu Gh. D., *Spectroscopia în infraroșu; aplicații în chimia organică.* Ed. Tehn., Buc., 1966, 448, 453, 314.
5. Lecomte J., Discuss. Faraday. Soc., 9, 125 (1950).
6. Morgan H., U. S. Atomic Comission, AECD, *126 59*, 16 (1949).
7. Duval E., Freymann G., Lecomte J., Bull. Soc. Chim. (France), 106 (1952).
8. Bellamy L. J., Branch R. F., J. Chim. Soc., 4491 (1954).

9. Bellamy L. J., *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. London, 1962, 145, 95.
10. Kolthoff I., Lingane I., *Polarography*. Intersci. Publ., New-York,1946, 52—64.
11. Little L. H., *Infrared Spectra of Absorbed Species*. Academic Press, London-New-York, 1966, 377—379.
12. Schaap W. B., Laitinen H. A., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 586 (1954).

CARACTERIZAREA PRODUSELOR REZULTATE LA COROZIUNEA ALIAJELOR FEROASE ÎN SOLUŢII APOASE DE ACIZI DICARBOXILICI ALIFATICI SATURAŢI

(Rezumat)

În urma proceselor de coroziune a unor oţeluri în acizi dicarboxilici alifatici saturaţi rezultă produşi care sînt caracterizaţi cu ajutorul spectrelor de absorbţie.

Se fac unele precizări asupra modificărilor care apar în structura produşilor de coroziune. Mărimea deplasării benzii de absorbţie a grupării $\diagdown C=O$ din produsele de coroziune arată existenţa unei relaţii directe între tăria interacţiunilor Fe ... O şi lungimea lanţului hidrocarbonat.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 54-92 : 547.431.4

PLASMA POLYMERIZATION OF N-VINYLCARBAZOLE

BY

A. I. HAOUAM, EUGENIA COMANIȚĂ
and
Cr. I. SIMIONESCU
Member of the Academy of the Socialist Republic of Romania

1. Introduction

It is well known that the organic compounds in vapor state give macromolecular compounds under the action of a gas plasma (argon or helium) or of that produced by their own molecules.

In recent studies [1] ... [10] the behaviour is described of some vinyl and organo-silicic monomers which deposit a thin film when submitted to electrical discharges showing special mechanical, thermal and electrical properties. Plasma polymerization thus opens prospects to some interesting aplications in modern techniques of surface coating.

In the present paper some results, obtained by NVC polymerization initiated by radiofrequency discharges, are reported. In contrast to the above mentioned attempts, the polymerization was carried out with the monomer in solid state. The investigations were aimed at establishing the polymerization conditions and the main features of the polymer structure.

Generally, the plasma reactions are extremely complex and dependent on the experimental conditions ; consequently, the assumed mechanisms are rather speculative. Due to the numerous possibilities of monomer transformations by collision with electrons and other active species, the structure of the polymers obtained by means of the electrical discharges could be hardly previsible, being different from the conventional polymerization schemes. In this connection a comparative study on the vinylcarbazole polymerization in both common and plasma conditions seems to be entirely justified.

2. Experimental

The plasma polymerization was carried out in a static electrode system. The apparatus used is presented in Fig. 1.

The reaction vessel (*1*) is surrounded by two copper electrodes (*2*) connected to the radiofrequency generator (*3*). At its lower part the vessel is connected to a conventional vacuum system consisting of a vacuum pump (*4*), cooling trap (*5*) and manometer (*6*). The monomer is deposited as a thin film on the internal vessel walls by means of a volatile solvent. For this purpose 0.3 ... 1 g monomer is introduced in the reaction flask and 5 ... 10 ml ethylic ether added. The flask is shaken up to the complete

monomer dissolution. By rotating the flask one way and by changing the inclination angle a slow vaporization is obtained along with the monomer being deposited on the internal surface of the flask. Then the reaction flask is introduced into the polymerization system where a complete solvent vaporization is obtained at a constant vacuum.

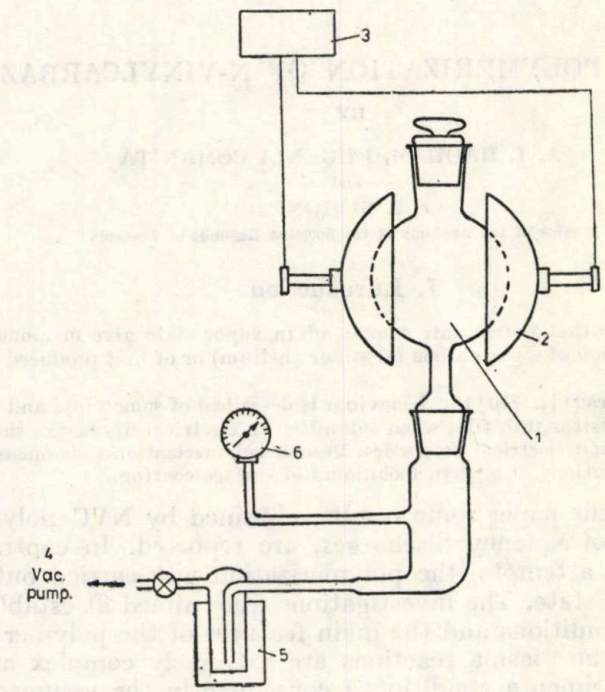


Fig. 1. — Static electrode system.

The polymerization was carried out at a frequency of 10 ... 11 MHz, under a pressure of 2 ... 0,5 torr and during a discharge time between 5 and 60 sec. The reaction onset is spontaneous when the discharge is produced, a blue light being noticed that becomes finaly pale.

The polymer is separated by washing with ethylic ether in order to remove the unreacted monomer. The unsolved portion is washed again for two or three times with benzene and then in DMF. Each fraction of the soluble polymer was precipitated in methanol.

The samples were submitted to chemical analyses to determine the C, H and N contents. The structural studies were performed by IR and NMR spectral measurement. The IR spectra were recorded with a Perkin Elmer 577 apparatus in KBr pellet and the NMR spectra with a JEOL-60 MHz spectrometer.

The starting compounds were worked as follows : the vinylcarbazole was recristallized from methanol by refluxing under an inert gas stream.

After filtration, the monomer was dried in vacuum for 48 hours. The ethylic ether was treated with sodium and refluxed for 48 hours, the distillation being performed from calcium hydride.

3. Results and Discussions

In carrying out the plasma polymerization the settling of the parameters was followed which promotes the increase of the soluble polymer content and limites the crosslinking as much as possible. As it was mentioned, the two solvents used for fractionating were benzene and DMF.

First, the correlation was followed between the yield of the monomer (in soluble polymer) and the discharge duration. Samples of 0.5 g of monomer were used, the discharge duration being increased from 10 to 60 sec. at a constant pressure of 2 torr. The obtained soluble polymer fractions, as determined gravimetrically, are given in Table 1 and the data plotted in Fig. 2. Within the mentioned time range the polymer fraction soluble in benzene was found to increase linearly.

Table 1

Variation of Yield with the Discharge Time

Exp. No.	Time sec.	Yield %
1	10	6.04
2	20	15.90
3	30	11.99
4	40	15.94
5	50	21.96
6	60	25.86

Monomer: 0.5 g; pressure: 2 torr

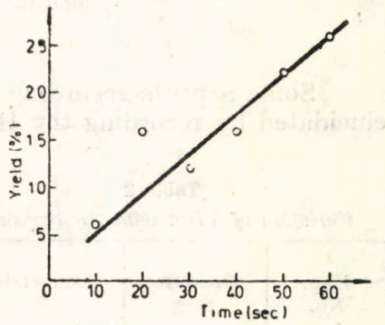


Fig. 2. — Corelation between yield and the time of discharge reaction.

By studying then the pressure influence on the yield at a constant discharge time of 40 min. the results given in Table 2 and Fig. 3 were obtained for pressures between 1 and 2.5 torr. An increase in the soluble fraction content was noticed with the increasing pressure from 1 to 2 torr; above 2 torr this content decreases to one half.

Under the discharge action the thin monomer layer deposited initially becomes a clear, adherent film. A tendency to brown colouring of this film is noticed when the reaction time is prolonged to 50 ... 60 sec. or the pressure decreased to 1 ... 1.1 torr. The extreme values we referred to promote both polymer crosslinking and fragmentation side reactions.

To draw some conclusions on the chemical constitution the polymer was submitted to the elemental analysis. In Table 3 the C, H and N percentage contents are listed.

Some unsignificant differences are noticed when the experimental and theoretical values are compared. The total content of 99.98% for C, H and N suggests the absence from the molecule of the oxygen which frequently attaches itself by postreactions, especially to unsaturated chains.

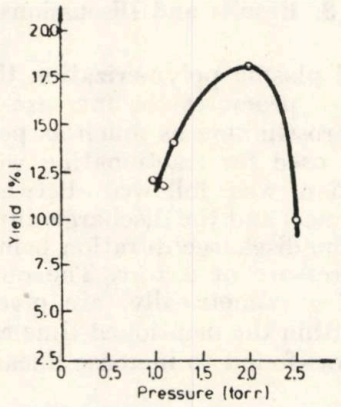


Fig. 3. — Correlation between yield and the pressure of the discharge system.

Some aspects regarding the chemical structure of the polymer were elucidated by recording the IR spectrum, given in Fig. 4.

Table 2

Variation of Yield with the Pressure

Exp. No.	Pressure torr	Conversion %
1	2.5	9.99
2	2.0	18.02
3	1.2	14.04
4	1.1	11.92
5	1.0	12.01

Table 3

The Elemental Analysis Data of Cold Plasma PNVC

	C %	H %	N %
Calcd.	88.04	5.69	7.26
Found	86.18	6.26	7.54

Due to the complex nature of the plasma polymers, a rigorous vibrational interpretation is rather difficult. By eliminating the numerous vibrations of the carbazole ring the hydrocarbon nature of the polymer chain may be proved.

The bands at 2 950, 2 920 and 2 840 cm^{-1} correlate with the asymmetrical and symmetrical ν_{C-H} vibrations confirm the presence of the CH_2 groups. The δ_{CH_2} scissoring and δ_{CH_2} wagging vibrations are to be found at 1 450 cm^{-1} and 1 391 cm^{-1} respectively. An essential feature of the spectrum is the absence of the in-plane (at about 1 420 cm^{-1}) and out-of-plane

(between 915 and 1 000 cm^{-1}) deformation vibrations characteristic of the C—H bonds of the alkenic type. The result is in agreement with the elemental analysis data which indicate a saturated hydrocarbon chain.

A comparison between the spectrum under study and that of a conventional PNVC prepared by means of a AIBN promoter (Fig. 4, curve *B*) evidences an almost complete coincidence of the bands which suggests analogous chemical structures.

The NMR spectrum gives indications of the same nature (Fig. 5) The PNVC sample, dissolved in CS_2, shows peaks at different δ values corresponding, in the decreasing order of the fields, to the CH_3, CH_2, N—CH-protons and to the aromatic protons in the carbazole ring.

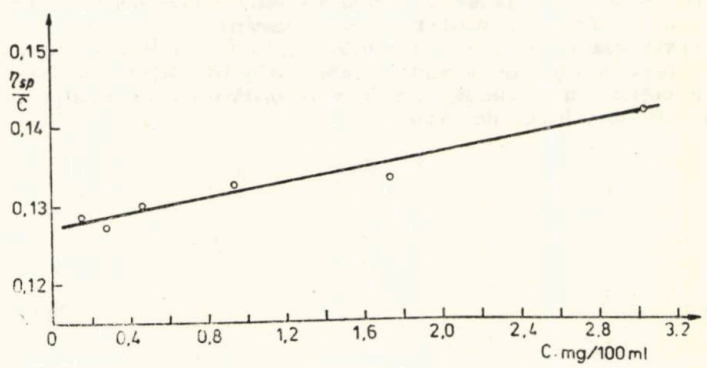


Fig. 6. — Extrapolation of reduced viscosity for the determination of intrinsec viscosity.

Poly-NVC obtained by electrical discharges was also characterized by measurements on the intrinsic viscosity. By working in benzene at 25°C and different concentrations the graph given in Fig. 6 was plotted and the value 0.1275 found.

From the relation

$$[\eta] = KM^{\alpha},$$

assuming $\alpha = 0.58$, the molecular weight was calculated ($= 70\,760$). A polymer fraction was used with melting point in the range 230° ... 236°C.

Received, May 6, 1978

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic and
Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Denaro A., Owens P., Crawshaw A., Europ. Polym. J., 4, 93 (1968).
2. Denaro A., Owens P., Crawshaw A., Europ. Polym., 5, 471 (1963).
3. Simionescu Cr., Asandei N., Denes F., Sandulovici M., Popa Gh., Europ. Poly m. J., 5, 427 (1969).
4. Wrobel A., Kryszewski M., Gazicki M., Polymer, 17, 673 (1976).

5. Wrobel A., Kryszewski M., Gazicki M., Polymer, 17, 678 (1976).
6. Yasuda H., Bumgarner M. O., Marsh H., Morosoff N., J. Polym. Sci., 14, 195 (1976).
7. Westwood A. R., Europ. Polym. J., 7, 363 (1971).
8. Westwood A. R., Europ. Polym. J., 7, 377 (1971).
9. Biswas M., Chakravarty D., J. Macromol. Sci, C7 (2), 189 (1972).
10. Cobianu N., Materiale plastice, 12, 67 (1975).

POLIMERIZAREA N-VINILCARBAZOLULUI IN PLASMĂ

(Rezumat)

NCV a fost polimerizat sub efectul descărcărilor electrice, utilizînd un sistem electrodic static, la o frecvență de 10 ... 11 MHz. Un studiu al conversiei monomerului arată o creștere a fracției solubile de polimer în limitele timpului de descărcare de 10 ... 60 sec. Aceeași creștere se constată la variația presiunii din sistem între 1 ... 2 torr. Structura chimică a polimerului a fost interpretată pe baza analizei elementare și a spectrelor IR și RMN, comparînd-o cu un PNVC convențional, obținut cu AIBN. Măsurători de vîscozități intrinsece au permis aproximarea masei moleculare la valoarea de 70 760.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 547.814.5

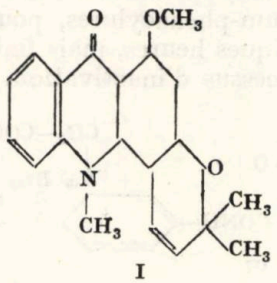
SYNTHÈSES DANS LA CLASSE DU BENZPYRAN

PAR

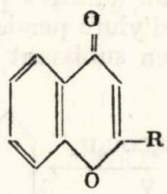
ILIE DRAGOTĂ, MARIA CAPROŞU, I. DRUŢĂ et MAGDA PETROVANU

1. Introduction

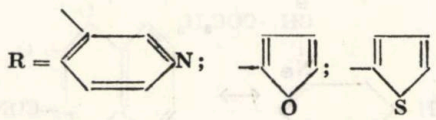
Au cours des dernières années la littérature signale quelques propriétés physiologiques intéréssantes chez certains dérivés du benzpyran. Ainsi, l'acronicyne (I), provenue par extraction de l'*Acronicia Baueri* [1], manifeste un spectre antitumoral large, étant particulièrement active envers la leucémie C-1 498 et autres formes de cancer [2] ... [5].



I



II



Dans une autre série de recherches D e v i t t et collaborateurs [6] d'une part et D o n n e l y et collaborateurs [7] d'autre part, ont synthétisé quelques dérivés dans la classe du benzpyran du type II, en introduisant dans un noyau de chromone divers radicaux hétérocycliques tels que le pirydyle, le thiényle et le furyle.

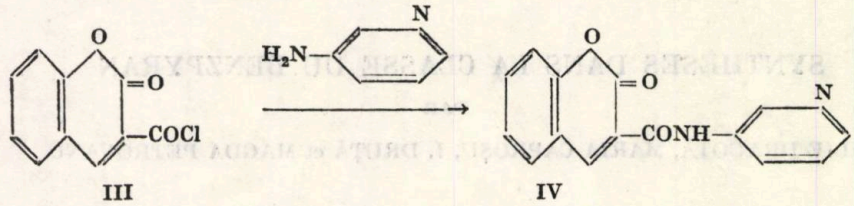
Les produits obtenus présentent des activités cytostatiques mais leur nombre est insuffisant pour conduire à des conclusions édifiantes concernant les relations entre leur structure et leur activité physiologique.

Vu les résultats obtenus jusqu'à présent il s'avère utile à continuer les investigations dans la classe des benzopyrones, dans le but d'obtenir de nouveaux produits actifs, surtout comme agents anticancéreux.

Dans le présent travail nous avons essayé à introduire dans un noyau coumarinique un reste hétérocyclique contenant de l'azote dans le but d'approfondir les investigations antérieures [1] ... [5].

2. Résultats et discussions

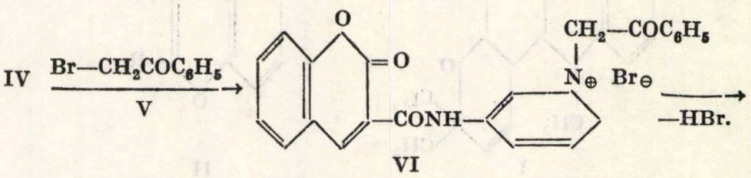
Dans une première étape de nos recherches nous avons synthétisé la N-(3′-pyridy)-amide de l'acide coumarine-3-carboxylique (IV) en traitant le chlorure de l'acide coumarine-3-carboxylique (III) par la *m*.aminopyridine, selon les réactions :



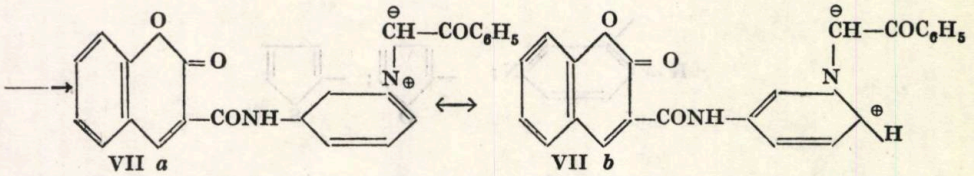
III IV

Ensuite, dans la réaction entre l'amide (IV) et le bromure de phénacyle (V), nous avons obtenu le sel de pyridinium correspondant (VI). Celui-ci, en milieu alcalin, élimine l'acide bromhydrique et fournit le 3-(coumarinyle-3′-amido)-pyridinium-phénacylure (VII) coloré en jaune.

Le 3-(coumarinyl-3′-carboxyamido)-pyridinium phénacylure (VII) est plus stable que d'autres pyridinium-phénacylures, pouvant être conservé sous forme d'ylure pendant quelques heures, mais finit quand même par se décolorer en subissant un processus d'inactivation.



VI



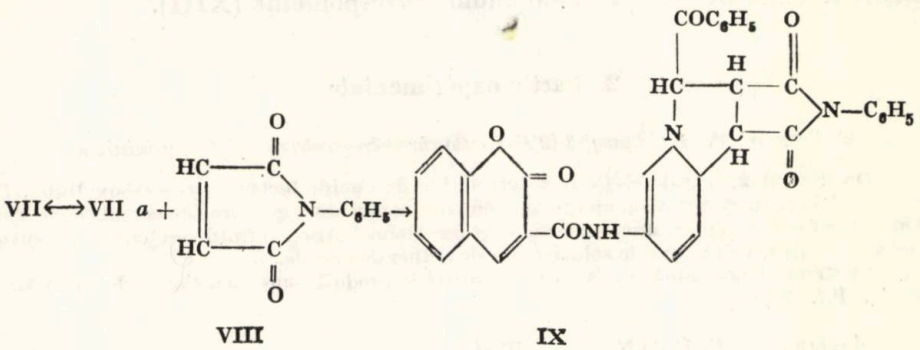
VII *a* VII *b*

Comme les autres cycloimmonium-ylures [8], l'ylure (VII) admet à côté de la forme de stabilisation interne par „octet" (VII), une forme de „sextet" sans double liaison (VII *a*) capable à participer aux réactions de cycloadditions (3+2) dipolaires sur des agents diénophyles.

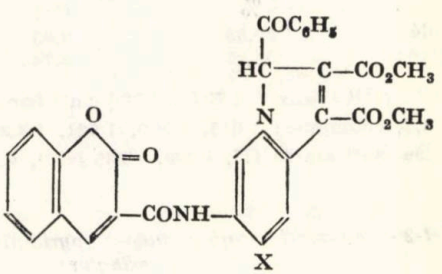
Ainsi, lorsque l'on traite l'ylure (VII) *in situ* par la N-phényle-maléine-imide (VIII) on obtient le cycloadduct attendu (IX), dont la structure a été confirmée par les analyses chimiques et spectrales.

La réaction entre l'ylure (VII)-(VII *a*) et l'acétylène-dicarboxylate de méthyle n'aboutit pas au cycloadduct de type (X) attendu, mais, par suite de l'attaque nucléophyle du carbanion ylurique sur l'oléfine, il se

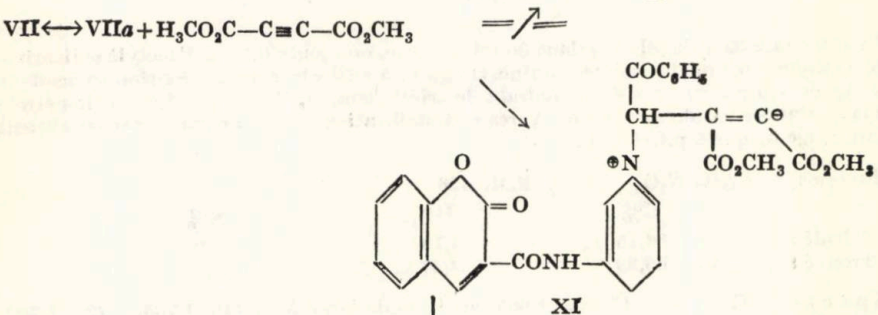
forme un intermédiaire dipolaire (XI) qui se transforme dans l'ylure final (XII), selon le schéma réactionnel suivant :



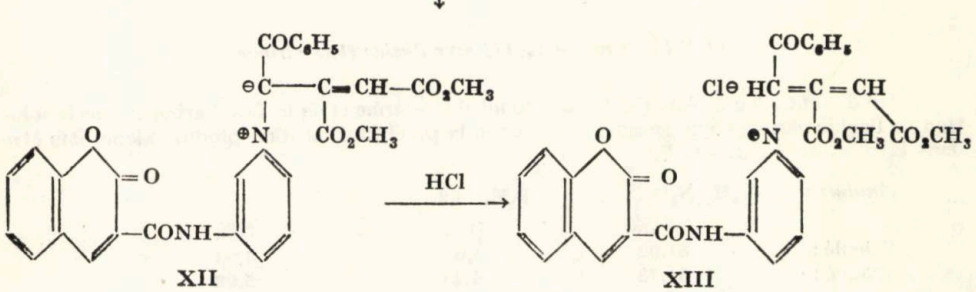
VIII IX



X



XI



XII XIII

Outre les analyses chimiques et spectrales, la structure de l'ylure (XII) a été confirmée en le traitant par de l'acide clorhydrique et en obtenant le chlorure de cycloimmonium correspondant (XIII).

2. Partie expérimentale

a) *Bromure de 1-phénacyl-3-(2'H-2'-céto-chromène-carboxamid-3')-pyridinium*

On dissout 2,66 g de N-(3'-pyridyl) amide de l'acide 3-coumarine-carboxylique (IV) dans 30 ml de chloroforme et on ajoute une solution contenant 2 g ω-brome-acétophénone dans 20 ml chloroforme. On porte à reflux le mélange réactionnel. Après refroidissement de la solution le sel est précipité en traitant la solution par de l'éther de pétrole.

Cristaux blancs-jaunâtres. On a recristallisé le produit dans un mélange de chloroforme alcoole. P.f. 305°C.

Analyse:	$C_{23}H_{17}O_4N_2Br$	P.M. 465	
	C%	H%	N%
Calculé:	59,35	3,65	6,02
Trouvé:	58,99	3,74	6,35

Spectre IR: λ_{max} = 1 737 ... 1 700 cm^{-1} bande large, $\nu_{C=O}$ lactonique et amidique, 1 685 cm^{-1}, ν_{CO} cétonique; 1 615, 1 600, 1 521, 1 450 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ aromatique; 1 570 cm^{-1} amide II, 1 296 cm^{-1} amide III, 1 203, 1 235 cm^{-1}, ν_{C-O}; 792, 770, 763, 681 cm^{-1}, $\delta_{\Phi-H}$.

b) *3-(2'H-2'-céto-chromène-carboxamido-3')-pyridinium-benzoyl dicarbométhoxy éthényle-méthylure*

On suspend 2,35 g de sel (VI) dans 30 ml benzène, on ajoute 0,7 ml d'acétylènedicarboxylate de méthyle et 0,7 ml de triéthyle amine. On porte à reflux le mélange réactionnel pendant 4 heures. Après avoir éliminé le bromhydrate de triéthylamine, l'addition d'éther de pétrole entraine la cristallisation du méthylure. Après récristallisation dans du chloroforme on obtient un produit rouge brique à p.f. 132°C.

Analyse:	$C_{29}H_{22}N_2O_8$	P.M. 526	
	C%	H%	N%
Calculé:	66,15	4,18	5,32
Trouvé:	65,89	4,47	5,67

Spectre IR: λ_{max}= 1 748 ... 1 665 cm^{-1} bande large à 1 746, 1 735, 1 726, 1 702, 1 680, 1 670 cm^{-1}, ν_{CO} lactonique, estérique, amidique, cétonique; 1 608, 1 600, 1 503, 1 451 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ aromatique; 1 562 cm^{-1} amide II; 1 263, 1 227, 1 200, 1 170 cm^{-1}, ν_{C-O}; 780, 758, 686 cm^{-1}, $\delta_{\Phi-H}$.

c) *Sel du produit (XII) avec l'acide clorhydrique*

On dissout 1,3 g d'ylure (XII) dans 30 ml chloroforme et on le fait barboter dans la solution de l'acide clorhydrique gazeux. On observe la précipitation d'un produit blanc jaunâtre dans la solution à p.f. 147°C.

Analyse:	$C_{29}H_{23}N_2O_8Cl$	P.M. 562	
	C%	H%	N%
Calculé:	61,92	4,09	4,98
Trouvé:	61,63	4,28	5,03

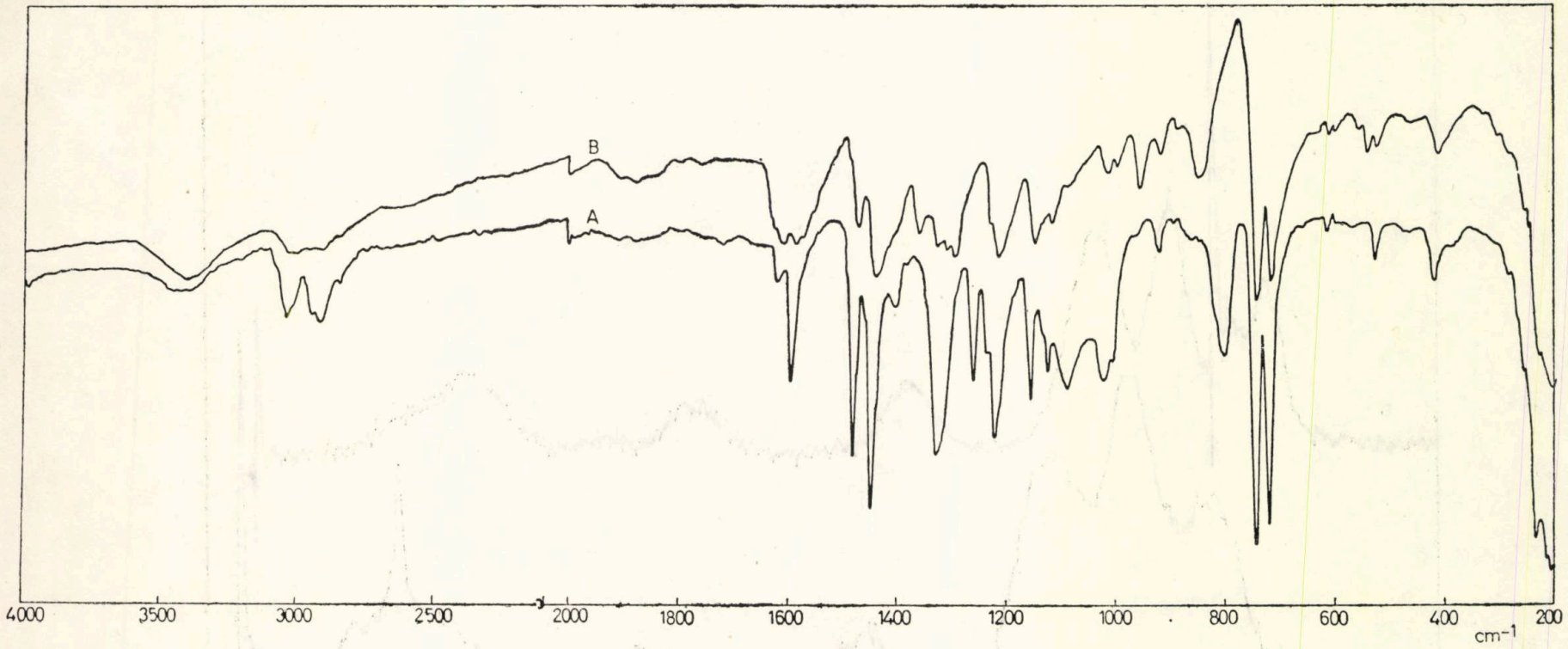


Fig. 4. — IR-spectrum of PNVC: *A* — Electrical discharge polymerization, *B* — AIBN initiated polymerization.

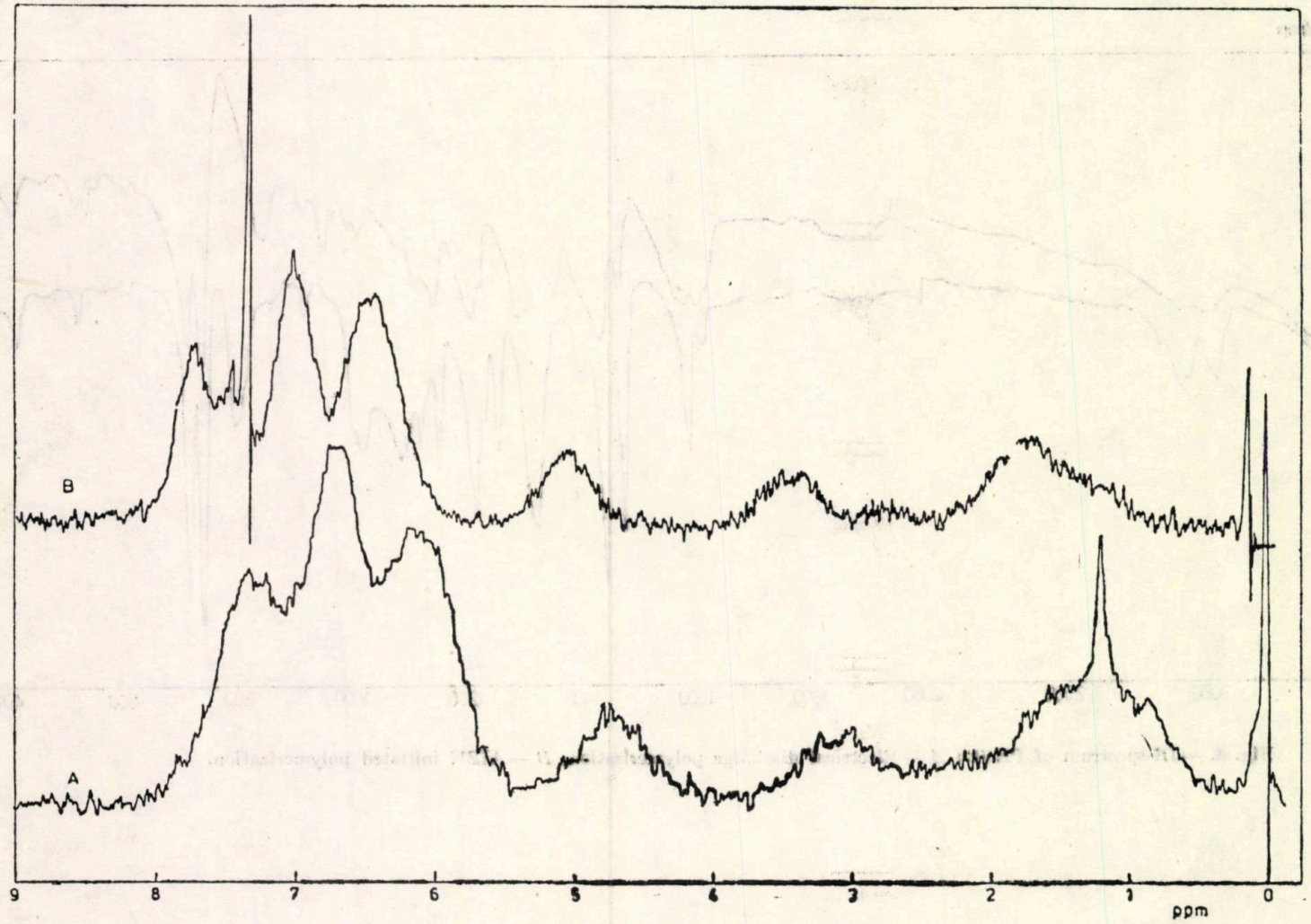


Fig. 5. — NMR spectrum of PNVC: *A* — electrical discharge polymerization; *B* — AIBN initiated polymerization.

Spectre IR, λ_{max} = 1 747 ... 1 700 cm^{-1}, bande large à 1 742, 1 737, 1 725, 1 702 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ lactonique, estérique, amidique ; 1 683 cm^{-1} ; 1 567 ν_{CO} cétonique ; 1 612, 1 600, 1 518, 1 450 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ aromatique ; 1 567 cm^{-1}, amide II ; 1 265, 1 236, 1 204, 1 174, ν_{C-O} ; 792, 768, 682 cm^{-1}, $\delta_{\Phi-H}$.

d) *1,2-Dicarboxy-N-phényl-imide-3-benzoyle-5-(chromène-2 ; H-2'céto-carboxamid-3')-[1,2-a]-dihydropyrrolo-pyridine*

On dissout 0,6 g de sel dans 200 ml benzène anhydre, on ajoute une solution contenant 0,22 g N-phényle-maléinimide dans 10 ml benzène anhydre et 0,2 ml de triéthylamine. On porte à reflux le mélange réactionnel, on filtre la solution chaude afin d'éliminer le bromhydrate de la triéthylamine. Il se sépare dans le filtrat un produit rouge brique qui est purifié par dissolution dans le benzène et reprécipitation par de l'éther de pétrole. P.f. 161°C.

Analyse :	$C_{33}H_{23}N_3O_6$	P.M. 557	
	C%	H%	N%
Calculé :	71,09	4,12	7,71
Trouvé :	69,97	4,38	7,92

Spectre IR : λ_{max} = 1 776 cm^{-1}m $\nu_{C=O}$ sym. imide ; 1 735 ... 1 665 cm^{-1} bande large représantant $\nu_{C=O}$ imide (asym.), lactone, amide, cétone ; 1 610, 1 600, 1 500, 1 454 cm^{-1}, ν_{C-C} aromatique ; 1 548 cm^{-1} amide II ; 1 232, 1 197, ν_{C-O} ; 790, 765, 684 cm^{-1}, $\delta_{\Phi-H}$.

Reçue le 13 décembre 1976

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Organique et Macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Lahey F. N., Thomas W. C., Austral J. Sci. Res., (A), 4 213 (1949).
2. Svoboda G. H., Poore G. A., Simpson P. J., Boder G. B., J. Pharm. Sci., **55**, 758 (1966).
3. Svoboda G. H., Lloydis, **29**, 206 (1966).
4. Schneider J., Evans E. L., Grunberg E., Ion Fryer R., J Medicin. Pharmaceut. Chem., **15**, 266 (1972).
5. Svoboda G. H., Sweeney M. J., Walkling W. D., J. Pharm. Sci., **60**, 333 (1971).
6. Devitt P. F., Timoney A., Vikars M. A., J. Org. Chem., **26**, 4941 (1961).
7. Donnelly D., Geoghegan R., Brien C. O., Philbin E., Wheeler T. S., J. Med. Pharmaceut. Chem., 8, 872 (1965).
8. Huisgen R., Angew. Chem., **67**, 439 (1955).

SINTEZE ÎN CLASA BENZOPIRANILOR

(Rezumat)

Ținînd cont de faptul că unii derivați benzopiranici manifestă o activitate citotoxică, s-au sintetizat noi produși în această clasă, plecînd de la 1'-N-(3'-priridil)-amida acidului 3-cumarin-carboxilic (IV). Tratînd amida (IV) cu bromură de fenacil s-a obținut sarea (VI), care în mediu alcalin formează ilida nestabilă (VII).

Reacția ilidei (VII) cu N-fenil-malein-imida conduce la cicloaductul (IX), în timp ce aceeași ilidă (VII) tratată cu acetilendicarboxilat de metil formează o nouă ilidă (XII), identificată sub formă de sare (XIII).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 547.789.6

SYNTHÈSE DE QUELQUES DÉRIVÉS TRISUBSTITUÉS DU PYRROLO-[2,1-b]-BENZOTHIAZOLE

PAR

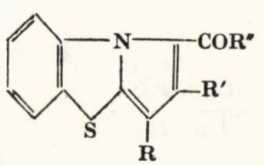
IOANA CIOCOIU, C. H. BUDEANU
et
I. ZUGRĂVESCU
Membre correspondant de l'Académie
de la République Socialiste de Roumanie

1. Introduction

La cyclisation acylante des sels de alkyl-2-phénacyl-N-et alkyl-2-carbéthoxy-N-benzothiazolium conduit aux pyrrolo-[2,1-b]-benzothiazoles avec des bons rendements. Le mécanisme de la réaction implique la formation des ylures et des métines en tant qu'intermédiaires majeurs. Cette méthode générale constitue une voie nouvelle et convenable pour la synthèse des pyrrolo-benzothiazoles qui possèdent dans la position 3 des substituents électronégatifs qu'on peut écarter ou modifier plus tard ; elle offre donc un potentiel considérable pour la synthèse de tels produits.

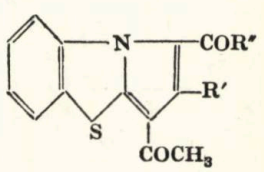
2. Résultats et discussions

En 1972, I. D a i n i s [2], [3] a réalisé une série de synthèses de quelques indolizines disubstituées-2,3 et acyle-1-disubstituées-2,3 en utilisant la cyclisation acylante des sels de pyridinium avec l'anhydride acétique, qui est suivie, dans certains cas, par une réaction d'acylation. Puisque cette méthode est plus convenable que la classique méthode T s c h i t s c h i b a b i n [1], qui implique des bromocétones instables, nous avons essayé une synthèse dans la série du benzothiazole.



I

a. R = H, R' = CH_3 R'' = C_6H_5
b. R = CH_3, R' = CH_3, R'' = C_6H_5
c. R = R' = CH_3, R'' = OC_2H_5



II

a. R' = CH_3
R'' = OC_2H_5

Nous avons employé, dans nos recherches, comme produits de départ, les bromures de phénacyl-N et carbéthoxy-N du méthyl-2 et du éthyl-2-benzothiazole ; il en a résulté les produits I, II, qui sont des dérivés trisubstituées du pyrrolo-[2,1-b]-benzothiazole.

En utilisant le mélange de réactants sel—anhydride, on obtient les pyrrolo-benzothiazoles respectifs, réaction qui pourrait être suivie par leur acylation imédiate avec la formation des acyl- et des diacyl-pirrolo-benzothiazoles. Pour préciser le mécanisme de la réaction on peut supposer que le rôle de l'acétat de sodium est d'extraire le proton du sel quaternaire, donc de former des métylures.

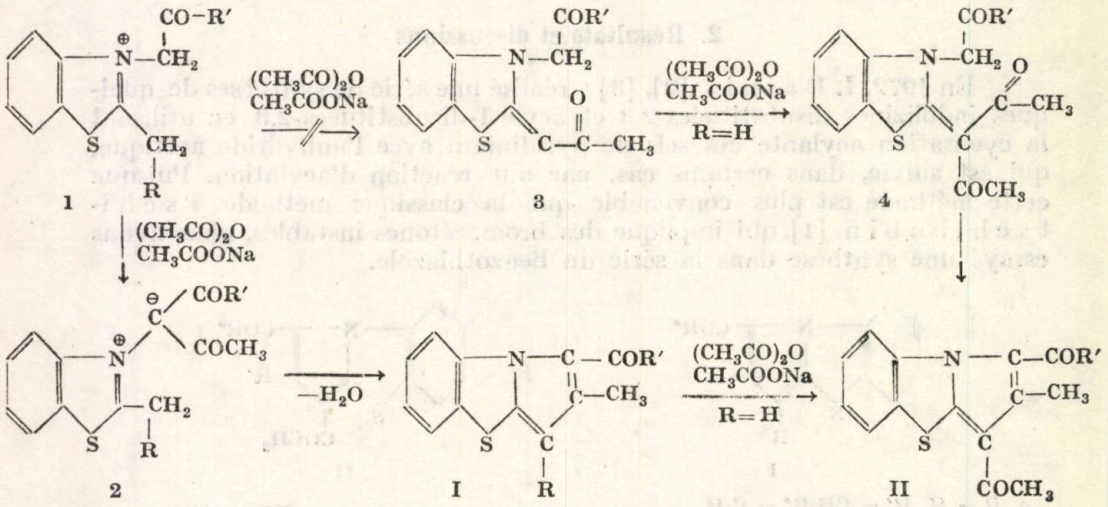
On a démontré que les acyl-métines sont intermédiaires dans de telles réactions [2] ... [5], mais, à leur tour, les acyl-métylures peuvent faire, elles-aussi, leur apparition puisqu'on a évidencié leur rédisposition en acyl-métines par une reaction dans une seule étape.

Il faut mentionner aussi que cette cyclisation est compliquée par une réaction T s c h i t s c h i b a b i n concurente.

Des réactions que nous avons étudiées ont résulté des pyrrolo-[2,1-b]-benzothiazole di- ou trisubstituées.

La nature des substituents R peut nous fournir certaines indications concernant la voie suivie par la réaction, le développement du processus de cyclisation ; elle peut donc apporter certaines informations pour l'établissement du mécanisme de la réaction.

Parce que dans la position 3 des pyrrolo-[2,1-b]-benzothiazoles obtenus on retrouve comme substituents les restes carbéthoxylique et phénacylique des sels quaternaires de départ, on peut tirer la conclusion que la cyclisation, par suite de l'elimination d'une molécule d'eau, n'a pas lieu avec l'oxygène de ces groupes — ainsi que le croyaient les auteurs cités ci-dessus—mais avec l'oxygène carbonylique du groupe acétyl introduit dans la molécule lors du traitement à anhydride acétique.



a. R = H, R′ = C_6H_5 [8] *b.* R′ = C_6H_5, R = CH_3 *c.* R = H, R′ = C_2H_5 *d.* R = CH_3, R′ = C_2H_5

Fig. 2

Tableau 1

Résultats analytiques des bromures de benzothiazolium

No. du composé	C%		H%		N%		P.f. °C	Spectre IR $\nu_{C=O}$ cm^{-1}
	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé		
1 *b*	56,36	56,22	4,42	4,40	3,82	4,25	206	1 720
1 *c*	45,56	45,20	4,42	4,60	4,42	4,10	180	1 740
1 *d*	47,27	46,71	4,84	4,65	4,24	4,45	202	1 750

Tableau 2

Résultats des analyses des pyrrolo-[2,1-b] -benzothiazoles

No. du composé	Analyse élémentaire		Spectre IR	Spectre RMN
	calculé	trouvé		
I *a*	C% 74,22	74,21	1 610 cm^{-1} $\nu_{C=O}$	singlet δ = 2,05 ppm (3H) le groupe methyle ; singlet δ = 6,25 ppm (1 H) le proton nonsubstitué du cycle pyrrolique ; multiplet δ = 8,60 ppm (1H) le proton du C_5 ; multiplet δ = 7,15 ... 7,60 ppm (8H) protons aromatiques.
	H% 4,46	4,32		
	N% 4,81	5,22		
I *b*	C% 74,75	74,50	1 640 cm^{-1} $\nu_{C=O}$	singlet δ = 1,95 ppm (3H) protons des deux groupes methyle ; multiplet δ = 8,86 ppm (1H) le proton du C_5 ; multiplet δ= 7,10 ppm (8H) protons aromatiques.
	H% 4,91	4,43		
	N% 4,59	4,50		
I *c*	C% 65,93	66,25	1 700 cm^{-1} $\nu_{C=O}$	singlet δ = 2,05 ppm (3H) et singlet δ = 2,35 ppm (3H) les deux groupes methyle ; triplet δ = 1,42 ppm (3H) CH_3 du C_2H_5 ; quartet δ = 4,40 ppm (2H) CH_2 du C_2H_5 ; multiplet δ = 8,85 ppm (1H) du C_5 ; multiplet δ = 7,10 ... 7,60 ppm (3H) protons aromatiques.
	H% 5,49	5,45		
	N% 5,12	5,00		
II *a*	C% 64,86	64,80	1 640 cm^{-1} $\nu_{C=O}$	singlet δ = 2,50 ppm (3H) du CH_3 ; singlet δ = 2,64 ppm (3H) le groupe $COCH_3$; triplet δ = 1,45 ppm (3H) le groupe CH_3 du C_2H_5 ; quartet δ = 4,45 ppm (2H) le groupe CH_2 du C_2H_5 ; multiplet δ = 8,65 ppm (1H) du C_5 ; multiplet δ = 7,20 ... ... 7,80 ppm (3H) protons aromatiques.
	H% 5,01	4,90	1 710 cm^{-1} $\nu_{C=O}$	
	N% 5,40	5,55		

Une ylure carbanion disubstituée-2, non isolée, instable, intensément colorée, se forme intermédiairement, semblable à celle trouvée par Surpăţeanu [6].

En travaillant dans des conditions variées on a trouvé le maximum de conversion pour l'équivalent sel —3 équivalents acétat de sodium — 15 ... 20 équivalents anhydride acétique.

3. Partie expérimentale

Les sels quaternaires de départ 1 *b*, *c*, *d* ont été obtenus par l'ébulition pendant une heure du mélange équimoléculaire de éthyl-2- ou méthyl-2-benzothiazole avec de la bromure de phénacyl ou du bromoacétate d'ethyle en nitrométhane. Le produit obtenu précipite avec l'éther et récristalise du métanol—éther (tableau 1).

Les pyrrolo-benzothiazoles ont été obtenus par ébulition pendant quatre heures d'un mélange formé d'un mole de sel quaternaire de benzothiazolium, de 3 moles d'acétate de sodium anhydre et de 15 à 20 moles d'anhydride acétique. De la solution intensément colorée le produit organique est extrait avec du benzène et purifié par chromatographie sur colonne (tableau 2).

4. Conclusions

On a obtenu une série de dérivés du pyrrolo-[2,1-b]-benzothiazole par la cyclisation acylante des sels de benzothiazolium respectives. On a supposé — intermédiairement — la formation de quelques ylures carbanion disubstituées instables. La réaction a lieu avec de bons rendements.

Reçu le 23 juin 1977

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie Organique
et Macromoléculaire

BIBLIOGRAPHIE

1. Tschitschibabin A. E., Ber. dt. chem. Ges., **60**, 1607 (1927).
2. Dainis I., Aust. J. Chem., **25**, 1025 (1972).
3. Dainis I., Aust. J. Chem., **25**, 1003 (1972).
4. Kröck F. W., Kröhnke F., Chem. Ber., **102**, 659 (1969).
5. Kröck F. W., Kröhnke F., Chem. Ber., **102**, 669 (1969).
6. Surpăţeanu Gh., Thèse, Univ. „Al. I. Cuza", Jassy (1972).
7. Kröhnke F., Friedrich W., Chem. Ber., **19**, 1202 (1963).

SINTEZA UNOR DERIVAŢI TRISUBSTITUIŢI AI PIROLO-[2,1-b] BENZTIAZOLULUI

(Rezumat)

S-au obţinut o serie de derivaţi ai pirolo-[2,1-b]-benztiazolului prin ciclizarea acilantă a sărurilor de benztiazoliu respective. S-a presupus formarea intermediară a unor ilide carbanion disubstituite instabile. Reacţia a avut loc cu randamente bune.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 54-92 : 541.6

ELECTRONIC STRUCTURE OF 9-ETHYNYLPHENANTHRENE AND ITS DIMERS

BY

C. GHIRVU, MARIANA PĂSTRĂVANU and I. COCÎRLĂ

1. Introduction

In a previous paper a new synthetic route to 9-ethynyl-phenanthrene has been reported as well as a study on its thermal and AIBN initiated polymerizations [1].

The aim of the present paper is to correlate the experimental data previously obtained with some theoretical considerations resulted from H ü c k e l MO calculations and to present the electronic structure indices of 9-ethynylphenanthrene and its 1—3 and 1—4 dimers.

Based on delocalization energies and average marginal free valences the polymerization ability of ethynylphenanthrene was estimated as well as the alternation of repeating units throughout the macromolecular chain.

The calculating parameters were selected in such a way as to assure a good agreement between the transition energies calculated and experimentally found from UV spectra.

2. Results and Discussion

2.1. Electronic Spectrum

To interpret the electronic spectrum of 9-ethynylphenanthrene the simple semi-empirical model was used, as described in a previous paper [2]. This model was applied by assuming that on pasing from an aromatic hydrocarbon to the corresponding substituted molecule the electronic spectrum generally maintains its features.

As evidenced by a great number of experimental data [3], [4] most compounds of the type studied in the present paper have an UV spectrum containing a three bands system.

The transition energies have been calculated for some of these compounds, including 9-ethynylphenanthrene, by SCF-MO-CI method, a good agreement being noticed with the observed values [3].

To avoid such tedious calculations the bands at the longest and the shortest wavelengths are correlated in our model with the transition energies $\Delta E_{m-1 \rightarrow m+1}$ and $\Delta E_{m \rightarrow m+2}$ respectively. For these bands the notations

α and β introduced by C l a r have been used [5]. In the same model the middle band, for which the notation p was kept, is correlated with the transition energy $\Delta E_{m\to m+1}$.

In all the above cases m denotes the highest occupied molecular orbital. Thus, using the experimental UV spectrum of phenanthrene and the above mentioned correlations, a set of three β parameters (β_α, β_p and β_β) have been calculated which could be used for estimating the transition energies of the substituted molecules. In the present paper this was accomplished for 9-ethynylphenanthrene only. The corresponding transition energies of phenanthrene, calculated by the simple H ü c k e l method, were taken from literature [6].

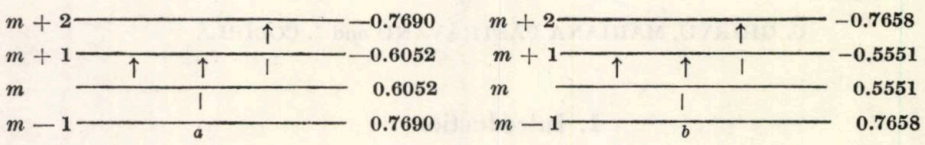


Fig. 1. — The last two occupied and the first two vacant levels of the phenanthrene (*a*) and 9-ethynylphenanthrene (*b*).

In Fig. 1 the energy levels taken into consideration are given, the electronic transitions corresponding to the bands α, p and β for phenanthrene (*a*) and 9-ethynylphenanthrene (*b*), being also indicated. At the right side of energy levels the coefficients of β in the corresponding molecular orbitals are indicated.

In Table 1 data necessary for calculating the three parameters are given for phenanthrene. As experimental data were used the values of transition energies for phenanthrene given by K l e v e n s and P l a t t [7].

Table 1

Energies of Transitions for Phenanthrene and the Corresponding Calculating Values of Parameters

Transition	$\Delta_m(-\beta)$	$\Delta E_{obs.}$ [7] eV	β eV
$\Delta E_{m-1\to m+1}$	1.3742	3.75	2.729 (β_α)
$\Delta E_{m\to m+1}$	1.2104	4.23	3.495 (β_p)
$\Delta E_{m\to m+2}$	1.3742	4.91	3.573 (β_β)

Using the parameters listed in Table 1 the transition energies for 9-ethynylphenanthrene have been calculated. The obtained values are listed in Table 2, where the data of A k y i a m a , N a k a g a w a and N i s h i m o t o [3] are also given for comparison, the latter being obtained by SCF-MO-CI method.

Table 2

Transition Energies for 9-Ethynylphenanthrene

Transition	$\Delta m(-\beta)$	ΔE [eV]		
		Calculated		Observed [3]
		SCF-MO-CI [3]	Present paper	
$\Delta E_{m-1\to m+1}$	1.3209	3.67	3.60	3.49
$\Delta E_{m\to m+1}$	1.1102	3.99	3.87	3.98
$\Delta E_{m\to m+2}$	1.3209	4.75	4.72	4.77

As clearly seen in Table 2 the transition energies calculated by means of our model show a good agreement with both experimental data and those calculated by a more laborious method (SCF-MO-CI).

2.2. Reactivity

In the present paper the systems given in Figs. 2 and 3 are considered.

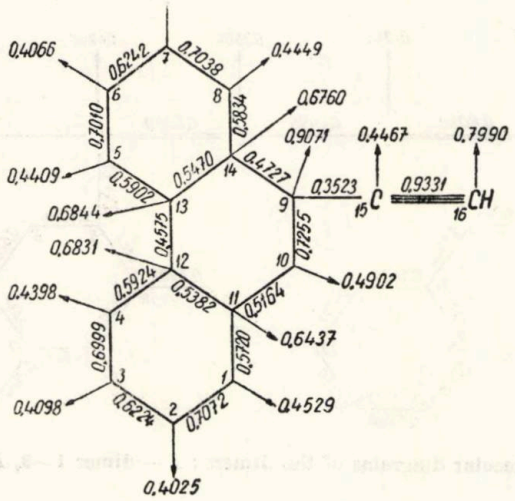


Fig. 2. — The molecular diagram of the 9-ethynylphenanthrene.

The parameters used by us were different from the standard ones as follows: a) for the monomer (9-ethynylphenanthrene):

$$\beta_{15,16} = 1.5\,\beta\,;$$

b) for the systems I and II

$$\beta_{1,2} = \beta_{3,4} = 1.1\beta\,; \quad \beta_{2,3} = 0.9\,\beta$$

α and β denote the standard parameters of the HMO method for aromatic hydrocarbons). The indices of the electronic structure calculated with the above parameters can be seen on the molecular diagrams represented in Figs. 2 and 3. The overall reaction ability of the dimers was estimated by means of the mean value of marginal free valence indices $F_m = (F_a + F_b)/2$, where F_a and F_b denote the free valence indices

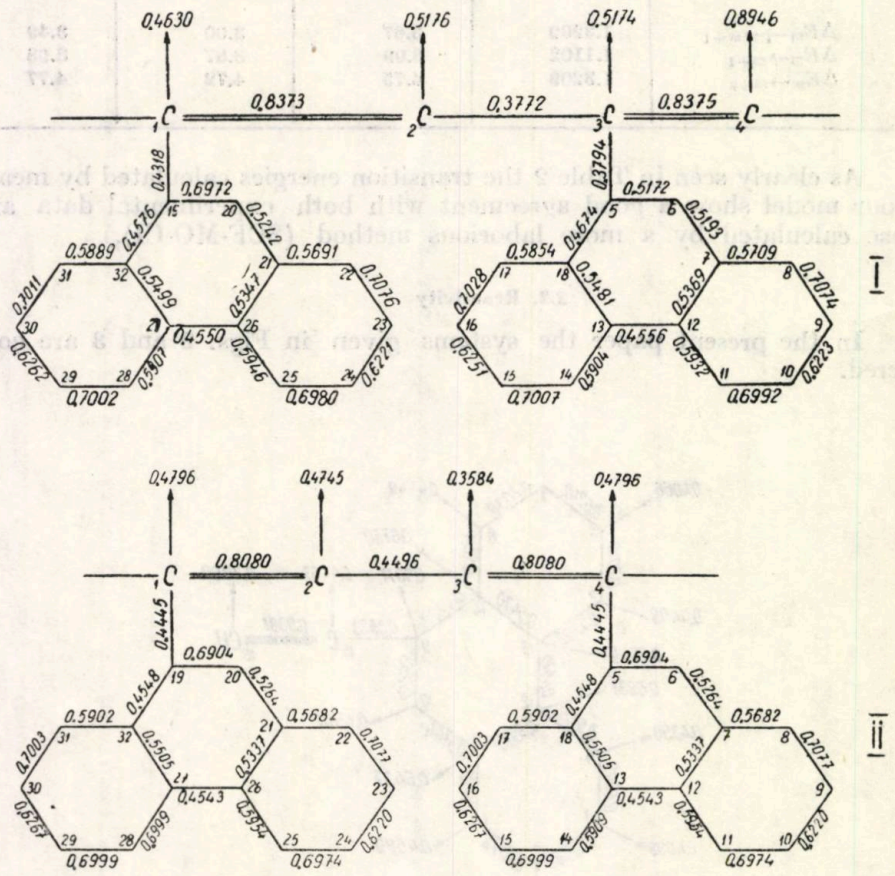


Fig. 3. — The molecular diagrams of the dimers : *I* — dimer 1—3, *II* — dimer 1—4.

of the carbon atoms at dimer ends (1 and 4 atoms). For the systems I and II these indices have values of 0.6788 and 0.4796 respectively, wich is indicative of a greater stability of the latter (1—4 dimer). This was also confirmed by the experimental data previously obtained [1] as well as by delocalization energy values E_D. Table 3 show the indices F_m, E_D, E_{HO} (the energy of the highest occupied orbital), E_{LE} (the energy of the lowest vacant orbital) and ΔE (the energy of the first electronic transition).

Table 3

Indices of the General Stabilities of the Systems I and II

System	F_m	E_D (β)	E_{HO} (β)	E_{LE} (β)	ΔE (β)
I	0.6788	44.5026	0.4173	0.4173	0.8346
II	0.4796	44.5779	0.3519	0.3519	0.7038

The greater stability of the system II is an evidence in supporting the assumption of a head-to-head type structure of the polymer obtained from 9-ethynylphenanthrene.

Received, March 31, 1977

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Physical Chemistry
and
Department of Organic and Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Simionescu Cr., Păstrăvanu M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., **XXII**, 7, 567—576 (1974).
2. Ghirvu C., Păstrăvanu M., Cocîrlă I., Bul. Inst. polit., Iași, **XXII (XXVI)**, 3—4, s. II, 69—74 (1976).
3. Akiyama S., Nakagawa M., Nishimoto K., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1054 (1971).
4. Nishimoto K., Theor. Chim. Acta, **7**, 207 (1967).
5. Clar E., *Aromatische Kohlenwasserstoffe.* Springer-Verlag, Berlin, 1952.
6. Coulson C. A., Streitwieser A., *Dictionary of π-Electron Calculations.* Pergamon Press Inc., New-York, 1965.
7. Klevens H. B., Platt J. R., J. Chem. Phys., **17**, 470 (1949).

STRUCTURA ELECTRONICĂ A 9-ETINILFENANTRENULUI ȘI A DIMERILOR SĂI

(Rezumat)

Se prezintă unele aspecte privind reactivitatea 9-etinil-fenantrenului și a dimerilor săi investigate prin metoda MO-Hückel. Parametrii de calcul folosiți au fost aleși astfel încît o interpretare simplă a spectrului electronic al 9-etinilfenantrenului a condus la o bună concordanță a datelor calculate cu cele experimentale cît și cu cele indicate în literatură, obținute prin metoda SCF-MO-CI.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 66.067 : 85: 547.495.7: 547.466

FOLOSIREA GELULUI DE SILICE DE PRODUCŢIE ROMÂNEASCĂ ÎN ANALIZA PRIN CROMATOGRAFIE ÎN STRAT SUBŢIRE A ZAHARURILOR ŞI AMINOACIZILOR

DE

ERNA SCHNEIDER, ROZALIA MORA şi ANIŞOARA BOLD

1. Introducere

În cadrul cercetărilor privind sinteza în condiţii abiogene simulate a principalilor biomonomeri (aminoacizi, zaharuri, baze purinice şi pirimidinice, nucleoside), prin supunerea unei atmosfere primare ipotetice (CH_4, NH_3, H_2O) acţiunii descărcării electrice de radiofrecvenţă [1] ... [4], identificarea componenţilor amestecului complex rezultat este dificilă. Acest fapt se datoreşte concentraţiei foarte mici, mai ales a hidraţilor de carbon (atît liberi cît şi legaţi sub forma unor combinaţii mai complexe), în produsul de reacţie obţinut.

Pentru punerea în evidenţă a acestora s-a folosit, alături de alte metode, şi cea a cromatografiei în strat subţire (CSS) pe gel de silice.

În lucrarea de faţă sînt prezentate rezultatele cercetărilor privind posibilitatea folosirii gelului de silice produs în ţară[1]) la separarea unor biomonomeri. În acest scop s-a urmărit, comparativ, separarea amestecurilor de zaharuri şi a celor de aminoacizi, pe gel de silice LCCA (Cluj-Napoca) şi pe gel de silice comercial Merck. S-a urmărit determinarea concentraţiei minime decelabile prin CSS şi efectul concentraţiei totale asupra puterii de rezoluţie.

2. Partea experimentală

Pentru pregătirea plăcilor cromatografice s-au folosit următoarele suporturi :

1. Gel de silice G - Merck ; 10...40 μ ; 13% gips.
2. Gel de silice RG - LCCA ; 10...40 μ ; 20% gips.

Pregătirea plăcilor cromatografice s-a făcut în mod uzual, prin depunerea şi întinderea cît mai uniformă a unei suspensii de gel de silice pe plăci de sticlă (20 × 20 cm), perfect curăţate în prealabil. Suspensia s-a preparat prin amestecarea rapidă a cîte 6 g gel de silice cu 12 ml 0,03 M H_3BO_3 (pentru zaharuri) [5] respectiv 12 ml H_2O (pentru aminoacizi) ; plăcile s-au menţinut în poziţie orizontală timp de 24 ore, la temperatura camerei, după care s-au

[1]) Gelul de silice a fost pus la dispoziţie de Laboratorul de cercetări de chimie analitică (LCCA), Cluj-Napoca.

activat timp de 30 min la 110°C. S-a realizat în acest mod un strat uniform rezistent, cu grosimea de circa 300 μ.

Pe plăcile astfel preparate s-au depus probe din soluțiile apoase etalon, cu compoziția specificată în tabelul 1.

Tabelul 1

Soluții etalon de zaharuri și aminoacizi

Nr.*) soluției etalon	Zaharuri**)	Nr.***) soluției etalon	Aminoacizi****)
1	Ramnoza	1	Lizina
2	Riboza	2	Arginina
3	Manoza	3	Asparagina
4	Amestec zaharuri *****)	4	Glicina
5	Galactoza	5	Alanina
6	Zaharoza	6	Amestec aminoacizi******)
7	Lactoza	7	Acid γ - aminobutiric
8	Rafinoza	8	Valina
		9	Metionina
		10	Leucina
		11	Triptofan

*) ***) numerotarea soluțiilor etalon se realizează în ordinea depunerii lor pe plăci;
**) concentrația fiecărei soluții este de 0,2% (2 μg/μl);
****) concentrația fiecărei soluții este de 0,1% (1 μg/μl);
*****) soluția conține 0,2% din fiecare dintre zaharurile etalon;
******) soluția conține 0,1% din fiecare dintre aminoacizii etalon.

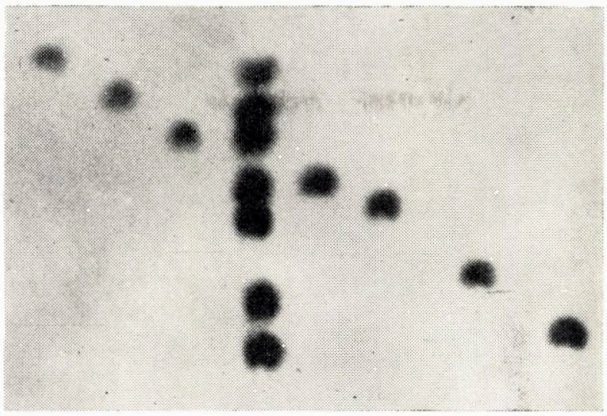
Gama de zaharuri etalon folosită (Merck) cuprinde șapte zaharuri de interes biologic și anume, o pentoză, două hexoze, o desoxihexoză, două dizaharide și un trizaharid.

Cromatografierea s-a efectuat ascendent, în vase de sticlă închise etanș, căptușite cu hîrtie Whatman îmbibată cu agentul de developare pentru asigurarea unei atmosfere saturate. S-a lucrat cu dublă developare, pe înălțimile de 14 și 18,5 cm, cu uscarea intermediară a plăcilor.

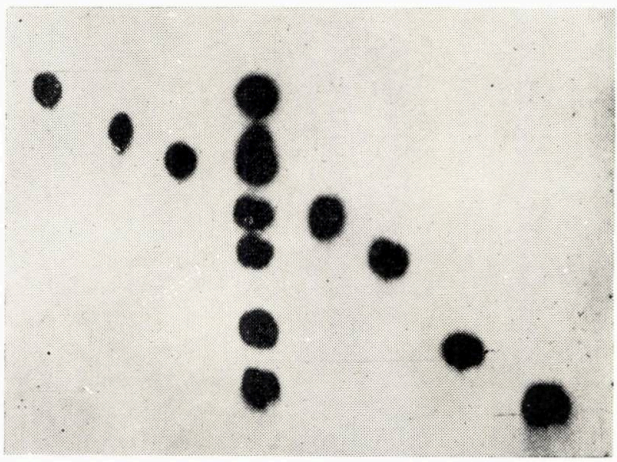
În cazul zaharurilor s-au încercat mai multe sisteme de developare din cele propuse în literatură [6] ... [8], cele mai bune rezultate obținîndu-se cu amestecul acetat de etil/ *i*-propanol/ *n*-butanol/ acid acetic/apă (100 : 60 : 35 : 35 : 30). După developare plăcile s-au uscat cu aer cald pînă la dispariția mirosului de acid acetic și apoi s-au pulverizat cu agentul de revelare.

S-au utilizat mai mulți agenți de revelare, rezultate foarte bune obținîndu-se cu următorii revelatori, preparați după S t a h l [9]:

1. Acid sulfuric (5% în metanol).
2. Benzidină (0,2% în acid acetic glacial; pentru evidențierea dizaharidelor nereducătoare este necesară adăugarea de HCl conc.).
3. α - Naftol cu acid sulfuric.
4. Anilinftalat (pentru zaharuri reducătoare); (sensibilitatea este mărită prin observarea fluorescenței galben-verzui în UV).
5. Anilină-difenilamină — acid fosforic.



a



b

Fig. 1. — Separarea zaharurilor pe gel de silice ; cromatografierea soluțiilor etalon de zaharuri (cîte 10 μg din fiecare, în ordinea din tabelul 1) : *a*— gel de silice RG-LCCA ; *b* — gel de silice G-Merck.

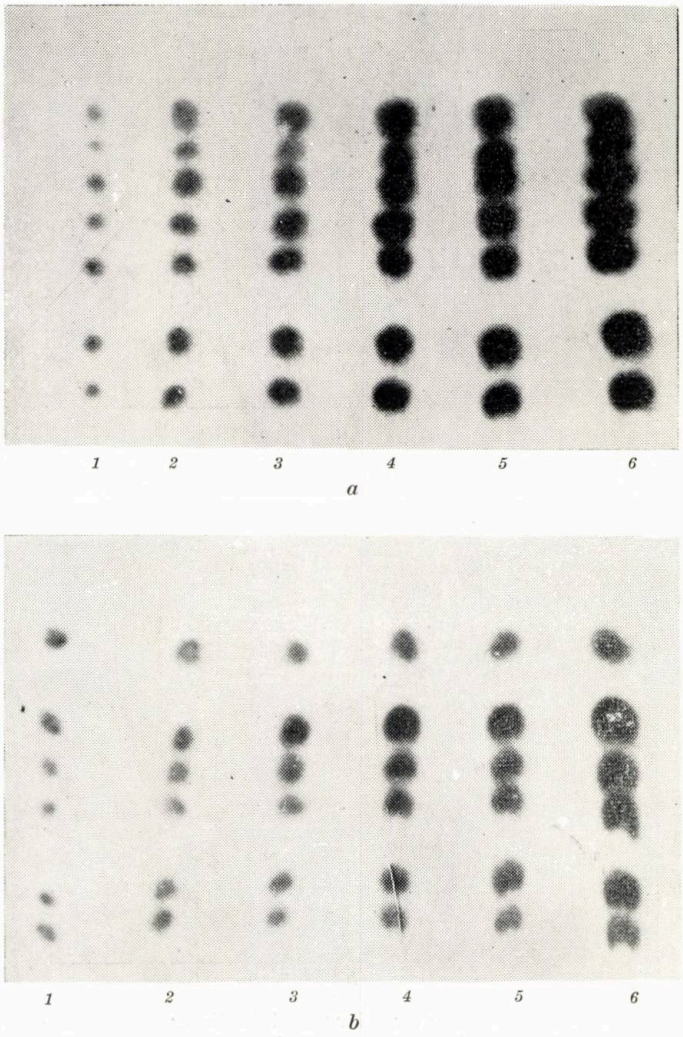


Fig. 2. — Separarea zaharurilor pe gel de silice. Urmărirea efectului concentrației asupra capacității de rezoluție (amestec etalon: *1* — 2 μg, *2* — 4 μg, *3* — 8 μg, *4* — 12 μg, *5* — 20 μg, *6* — 32 μg); *a* — gel de silice RG - LCCA, *b* — gel de silice G - Merck.

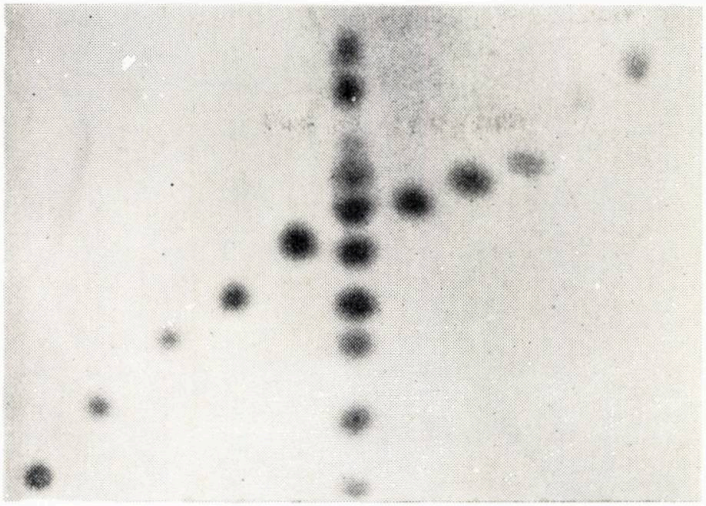
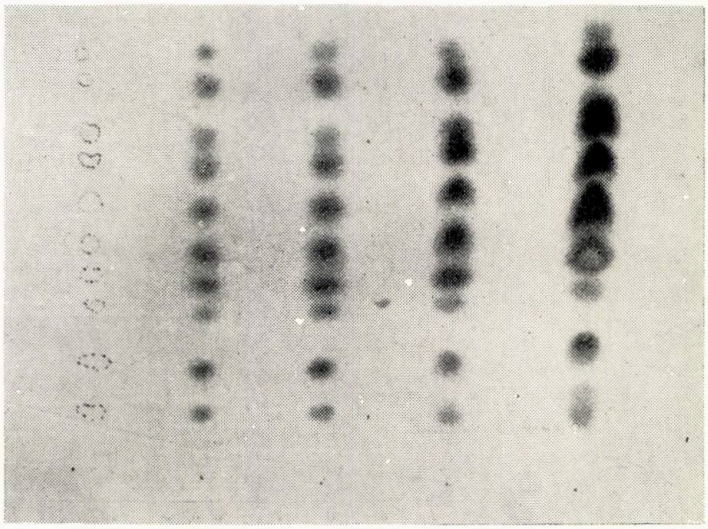
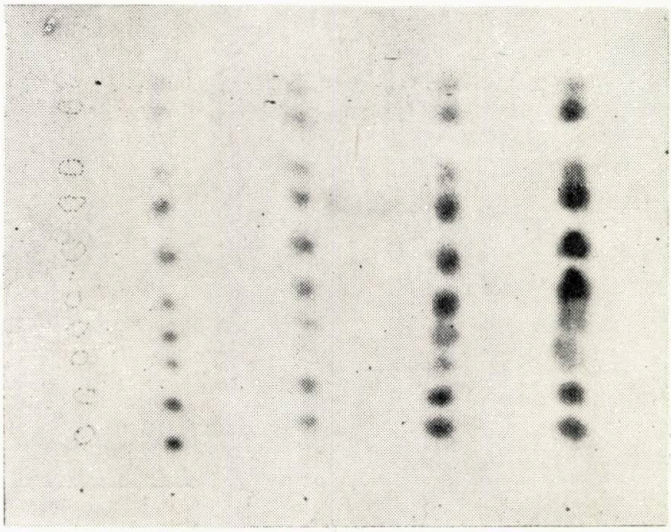


Fig. 3. — Separarea aminoacizilor pe gel de silice ; cromatografierea soluțiilor etalon de aminoacizi (cîte 2 μg din fiecare, în ordinea din tabelul 1) : *a* — gel de silice RG - LCCA ; *b* — gel de silice G - Merck.



a



b

Fig. 4. — Separarea aminoacizilor pe gel de silice. Urmărirea efectului concentraţiei asupra capacităţii de rezoluţie (amestec etalon : *1* — 0,1 μg, *2* — 0,5 μg, *3* — 1 μg, *4* — 3μg, *5* — 6 μg) ; *a* — gel de silice RG - LCCA, *b* — gel de silice G - Merck.

În cazul aminoacizilor s-a folosit pentru developare sistemul *n*-butanol acid acetic glacial/apă (4 : 1 : 5) iar pentru revelare ninhidrină—acetat de cadmiu [10], obținîndu-se în general spoturi roșii.

3. Rezultate și discuții

Datele experimentale obținute sînt concretizate în fig. 1 ... 4 și în tabelele 2 și 3.

Tabelul 2

Valorile R_f obținute în separarea zaharurilor

Zaharuri	$R_f \times 100$	
	Silicagel RG-LCCA	Silicagel Merck
Ramnoză	86	80
Riboză	79	70
Manoză	73	66
Galactoză	63	58
Zaharoză	57	50
Lactoză	40	37
Rafinoză	30	26

Tabelul 3

Valorile R_f obținute în separarea aminoacizilor

Aminoacizi	$R_f \times 100$	
	Silicagel RG-LCCA	Silicagel Merck
Triptofan	91	67
Leucină	83	61
Metionină	72	52
Valină	67	50
Acid γ-aminobutiric	60	44
Alanină	51	39
Glicină	41	35
Asparagină	32	30
Arginină	18	23
Lizină	5	17

După cum rezultă din fig. 1 și 2, sistemul de lucru folosit permite obținerea unor spoturi compacte, circulare, fără cozi, separările fiind foarte bune. Imaginea din fig. 2 *a* arată că spre deosebire de silicagelul Merck, pe gelul de silice RG-LCCA s-a obținut și separarea ribozei de manoză. Referitor la concentrație, menționăm că sînt decelabile și cantități mai mici decît 2 μg (1 μg ; 0,05 μg), dar spoturile, vizibile cu ochiul liber, nu mai apar în imaginea fotografică ; se observă, de asemenea, că concentrații de peste 30 μg încă permit o rezoluție satisfăcătoare.

Din compararea fig. 3 și 4 se poate deduce că gelul de silice RG-LCCA permite, în cazul aminoacizilor, o separare comparabilă cu cea realizată cu silicagel G-Merck, menționîndu-se doar faptul că în primul caz spoturile apar ceva mai difuze, ceea ce nu afectează însă rezultatele. După cum se observă în fig. 4 *a* și *b*, este decelabilă și cantitatea de 0,1 μg dar și în acest caz spoturile sînt doar vizibile, neapărînd în copia fotografică ; concentrații de 6 μg permit încă o bună separare.

În cadrul investigațiilor făcute pentru analiza produsului complex de reacție, rezultat în timpul sintezei abiogene menționate, s-au întîmpinat greutăți datorate reacției ninhidrinei nu numai cu compușii cu azot (în speță aminoacizii), pentru care această reacție este considerată specifică, dar și cu hidrații de carbon. Pentru separarea acestora din urmă, produsul de reacție s-a trecut peste schimbători de ioni (Dowex-50 (forma H^+) și Dowex-2 (forma OH^-)) care rețin compușii cu azot, carbohidrații eluîndu-se

cu apă bidistilată. La analiza eluatului apos prin CSS au apărut la revelare cu ninhidrină, contrar așteptărilor, spoturi roz-violet, caracteristice compușilor cu azot. Întrucît la aceleași valori R_f au apărut spoturi și la revelare cu reactivi specifici zaharurilor, s-a cercetat și comportarea carbohidraților față de ninhidrină. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Comportarea diverselor zaharuri în reacția cu ninhidrina, în CSS

Nr. crt.	Compusul (5 μg)	Reacția la ninhidrină*)
1	Ramnoză	+
2	Riboză	+
3	Manoză	+
4	Galactoză	+
5	Arabinoză	+
6	Glucoză	+
7	Lactoză	+
8	Celobioză	+
9	Zaharoză	—
10	Rafinoză	—
11	Maltoză	—
12	Trehaloză	—

*) sistemul de developare : acetat de etil/*n*-butanol/*i*-propanol/acid acetic/apă (100 : 35 : : 60 : 35 : 30).

Intensitatea culorii la monozaharide este însă mult mai slabă ca la aminoacizi, spoturile cu 5 μg carbohidrați prezentînd o intensitate asemănătoare celor cu 0,5 μg aminoacid ; dizaharidele, lactoza și celobioza produc o intensitate și mai mică, la aceeași concentrație. De asemenea, stabilitatea la aer a acestor spoturi este mult mai scăzută față de cea a aminoacizilor cu ninhidrina.

Aceste rezultate sînt confirmate de unele date din literatură, care menționează apariția unor picuri în cazul analizei automate a aminoacizilor, ca urmare a reacției cu ninhidrina a unor compuși fără azot (printre care și zaharuri) [11], [12] sau la cromatografierea zaharurilor pure prin CSS, folosind solvenți ce conțin hidroxid de amoniu [13].

4. Concluzii

Pe baza studiului efectuat rezultă următoarele concluzii :

1. Gelul de silice RG, preparat de LCCA — Cluj-Napoca, se poate folosi cu foarte bune rezultate în cromatografia pe strat subțire a zaharurilor și a aminoacizilor.

2. Folosirea ninhidrinei ca revelator pentru compuşii cu azot, în cazul prezenţei carbohidraţilor, în amestecul de analizat, conduce la rezultate eronate.

Primită la 8 iunie 1976

Institutul de chimie macromoleculară „P. Poni", Iaşi, şi Institutul politehnic, Iaşi, Catedra de chimie anorganică şi analitică

BIBLIOGRAFIE

1. Симионеску К. И., Денеш Ф., Маковяну М., ДАН СССР, **207**, 469 (1972).
2. Simionescu Cr. I., Denés F., Schneider E., C. R., Ac. Sci., Paris, **275**, série C, 703 (1972).
3. Simionescu Cr. I., Lixandru T., Gorea C., Gorduza V., C. R. Ac. Sci., Paris, **280**, série C, 703 (1975).
4. Simionescu Cr. I., Tenchea I., Olaru N., Mora R., sub tipar.
5. Lato M., Brinelli B., Giuffini G., J. Chromatogr., **36**, 191 (1968).
6. Guilloux E., Beaugiraud S., Bull. Soc. Chim. Fr., 261 (1965).
7. Bancher E., Scherz H., Kaindl K., Microchim. Acta, **5**, 652 (1964).
8. Ovodov Yu. S., Evtushenko V. E., Vaskovsky V. E., Ovodova R. G., Soloveva T. F., J. Chromatogr., **26**, 111 (1967).
9. Stahl E., *Thin-Layer Chromatography.* Springer Verlag, 1969, 855.
10. Heathcote J. G., Washington R. J., Haworth C., Bell S., J. Chromatogr., **51**, 267 (1970).
11. Hu C. L., Rendig V. V., Mc Comb E. A., J. Chromatogr., **19**, 622 (1965).
12. Zacharius R. M., Porter W. L., J. Chromatogr., **30**, 190 (1967).
13. Weicker H., Brossmer R., Klin. Wochschr., **39**, 1265 (1961).

THE USE OF ROMANIAN SILICAGEL IN THIN LAYER CHROMATOGRAPHY ANALYSIS OF SUGARS AND AMINOACIDS

(Summary)

A comparative study of sugars and aminoacids separation on silicagel from LCCA — Cluj-Napoca and from Merck by thin layer chromatography is effectuated.

The obtained results proved that the LCCA — silicagel had similar separation power with the Merck one.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 547.466 : 547.53.024

REACTION BETWEEN *o*-AMINOTHIOPHENOL AND ARYLISOTHIOCYANATES

II. THE INFLUENCE OF THE REACTANT RATIO

BY

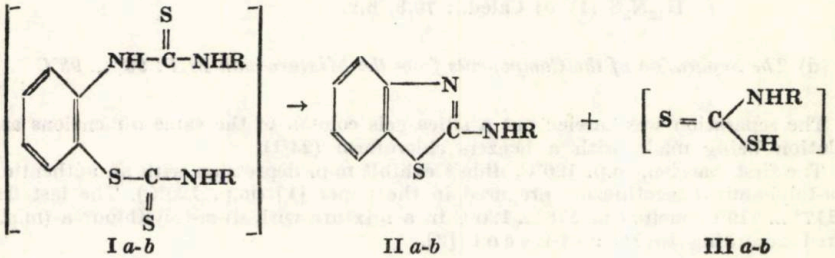
TATIANA NICOLAESCU and BORIS ARVENTIEV

1. Introduction

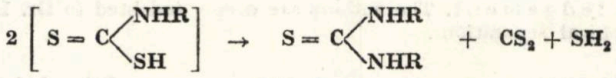
In a previous paper [1] the reaction was carried out between *o*-amino-thiophenol and arylisothiocyanates (aryl = C_6H_5, *m*-tolyl, *o*-tolyl) at the room temperature (15° ... 18°C) in ethyl alcohol (96°) solution at a reactant ratio of 1/1 mole. Addition products of *o*-aminothiophenol to the —SH group have been obtained, which under heating, in xylene, were converted into the corresponding 2-arylaminobenzothiazoles, by the removal of a mole SH_2. In case of the reaction between *o*-aminothiophenol and *p*-tolylisothiocyanate the aminobenzothiazolic derivative was formed even at the room temperature, but the addition intermediate product couldn't be separated.

2. Results and Discussion

In the present paper the reaction was investigated between *o*-aminothiophenol and arylisothiocyanate (aryl = C_6H_5, *m*-tolyl) with a reactant ratio of 1/2 mole. The products thus obtained were proved to be mixtures of the corresponding 2-arylaminobenzothiazole and diarylthiourea. It may be assumed that an addition intermediate at the both —SH and —NH groups in *o*-aminothiophenol forms (I *a* - *b*):



I *a-b* II *a-b* III *a-b*



IV *a-b*

a : R = C_6H_5 ; *b* : R = *m*-tolyl.

Being unstable this addition product removes a mole of aryldithiocarbamic acid (III *a* - *b*) and forms 2-arylaminobenzothiazole (II *a* - *b*). Since the aryldithiocarbamic acids is also unstable two moles of it lead as already known [2] to diarylthiourea (IV *a* - *b*), CS_2 and SH_2.

3. Experimental

a) *o-Aminothiophenol + Phenylisothioycanate* (1/2 mole)

1.25 g (0.01 mole) *o*-aminothiophenol + 2.7 g (0.02 mole) phenylisothiocyanate in 9 ml ethanol (96%). After keeping for 24 hours at room temperature (15° ... 18°C) separated crystals have m.p. 133°C.

		C%	H%
Analyses :	$C_{13}H_{10}N_2S$ (II *a*) Calcd. :	69.0,	4,4 ;
	$C_{13}H_{12}N_2S$ (IV *a*) Calcd. :	69.3,	5.2.

For the product with m.p. 133°C, found 69.3% C, 5.1 % H.

b) *The Separation of the Components from the Mixture with M.P.133°C*

The separation was carried out by fractionation on a chromatographic column (50 cm length, 12 mm diameter) filled with silica gels 30 ... 70 mesh ; 0.5 g product dissolved in benzene were adsorbed. The elution was made with a benzene/chloroform (4/1).

The first five fractions eluted, m.p. 158° ... 160°C, didn't exhibit m.p. depression in a mixture with 2-phenylamino-benzothiazole prepared according to A. D o n c h e and co-workers [1], m.p. 158°C. The last fractions with m.p. 152° ... 153°C didn't show the m.p. depression with an authentic sample of thiocarbanilide (m.p. 154°C).

c) *o-Aminothiophenol + m-Tolylisothiocyanate* (1/2 mole)

1.25 g (0.01 mole) *o*-aminothiophenol + 3 g (0.02 mole) *m*-tolylisothiocyanate in 7 ml ethanol ; after keeping for 24 hours at the room temperature separated crystals having m.p. 96° ... 98°C. (Found : 69.9%C, 5,8% H).

		C%	H%
Analyses :	$C_{14}H_{12}N_2S$ (II *b*) Calcd. :	70,0,	5.0 ;
	$C_{15}H_{16}N_2S$ (IV *b*) Calcd. :	70.3,	6.2.

d) *The Separation of the Components from the Mixture with M.P. 96° ... 98°C*

The separation was carried out a silica gels column of the same dimensions as above, the elution being made with a benzene/chloroform (24/1).

The first fraction, m.p. 120°C, didn't exhibit m.p. depression with an authentic sample of 2-*m*-tolyl-aminobenzothiazole prepared in the paper [1] (m.p. 120°C). The last fractions, m.p. 117° ... 119°C, melted at 118°... 120°C in a mixture with di-*m*-tolylthiourea (m.p. 121°C) prepared according to P o z z i - E s c o t [3].

A c k n o w l e d g e m e n t. The authors are deeply indebted to Dr. H. O f e n b e r g for chromatographical separations.

Received, May 24, 1978

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic and
Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Arventiev B., Nicolaescu T., Bul. Inst. polit., Iași, XXIV (XXVIII), *1—2*, s. II, 123—126 (1978).
2. Losanitsch S. M., B., **24**, 3022 (1891).
3. Pozzi-Escot E., C. r. Ac. Sci., Paris, **139**, 450 (1904).

REACȚIA DINTRE *o*-AMINOTIOFENOL ȘI IZOTIOCIANAȚI DE ARIL

II. Influența raporturilor reactanților

(Rezumat)

S-a studiat reacția dintre *o*-aminotiofenol și izotiocianați de aril (aril = C_6H_5, *m*-tolil), raportul dintre reactanți fiind 1 : 2 moli. S-au obținut produși care s-au dovedit a fi amestecuri de arilamino-benzotiazol și diariltiouree. Separarea acestora s-a efectuat cromatografic pe coloana de silicagel folosind ca eluent un amestec de benzen — cloroform.

Se admite că la început se formează produși de adiție la ambele grupe funcționale ale *o*-aminotiofenolului (I *a* - *b*) care fiind nestabili se descompun cu formarea 2-arilaminobenzotiazolului (II *a* - *b*) și acidului arilditiocarbamic (III *a* - *b*).

Acest din urmă acid fiind nestabil, se descompune cu formarea diariltioureii (IV *a* - *b*), sulfurii de carbon și SH_2.

1979 OKT 2 3

40822